

Université de Montréal

**Mécanismes de recuit dans le silicium implanté par faisceau d'ion caractérisés par  
nanocalorimétrie**

par  
Yonathan Anahory

Département  
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)  
en Physique

Décembre, 2010

© Yonathan Anahory, 2010.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Mécanismes de recuit dans le silicium implanté par faisceau d'ion caractérisés par  
nanocalorimétrie**

présentée par:

Yonathan Anahory

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Louis-André Hamel,	président-rapporteur
François Schiettekatte,	directeur de recherche
Normand Mousseau,	membre du jury
Steve Donnelly,	examineur externe
Antonella Badia,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: .....

## RÉSUMÉ

Nous présenterons le procédé de fabrication, la caractérisation, ainsi qu'un modèle numérique permettant l'optimisation d'un nouveau dispositif permettant d'effectuer des mesures de nanocalorimétrie sur un échantillon de silicium monocristallin. Ce dernier possède entre autre des propriétés thermiques nous permettant d'effectuer des mesures à des températures supérieures à 900 °C, avec une résolution meilleure que 16 °C. Ceci nous a permis d'étudier la dynamique des défauts induits par implantation ionique dans le silicium monocristallin. Deux comportements différents sont observés dans la germination de la phase amorphe induite par implantation à 10 et 80 keV. Ces résultats ont été confrontés à des simulations Monte-Carlo basées sur le modèle des paires lacunes-interstitiels. La comparaison entre les simulations et les mesures expérimentales ont montré que ce modèle est incomplet car il ne reproduit qualitativement que certaines caractéristiques observées expérimentalement. Des mesures réalisées à partir de -110 °C dans le silicium monocristallin et amorphisé implanté avec des ions légers, ont mis en évidence des différences claires entre la relaxation dans le silicium amorphe et le recuit des défauts dans le silicium monocristallin. Deux processus à des énergies d'activation de 0.48 et 0.6 eV ont été observés pour les implantations réalisées dans le silicium monocristallin tandis qu'un relâchement de chaleur uniforme ne révélant qu'un spectre continu d'énergie d'activation a été observé dans le silicium amorphe.

**Mots clés:** science des surfaces, défauts, relaxation structurelle, silicium amorphe

## ABSTRACT

We present the fabrication process, characterization and numerical model allowing the optimization of a new device that allows us to perform nanocalorimetry measurements on a silicon single crystals. The thermal properties of this device allows us to perform measurements at temperature higher than 900 °C with a resolution better than 16 °C. The device is used to study the ion implantation induced defect dynamic in monocrystalline silicon. Two different behaviours regarding the nucleation of the amorphous phase are observed at 10 and 80 keV. These results are confronted to Monte Carlo simulations based on the interstitial vacancy pair model. The comparison between simulations and measurements show that the model is incomplete as it reproduces only qualitatively some features of the experimental observations. Measurements performed from -110 °C in monocrystalline and amorphized silicon implanted with light ions revealed clear differences between structural relaxation in amorphous silicon and defect annealing in monocrystalline silicon. Two processes with activation energies of 0.48 and 0.6 eV are observed after implantation performed in monocrystalline silicon while a uniform heat release associated with a continuous spectrum in terms of activation energy is observed in amorphous silicon.

**Keywords:** surface science, defect, structural relaxation, amorphous silicon



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>LISTE DES SIGLES</b> . . . . .	<b>xviii</b>
<b>NOTATION</b> . . . . .	<b>xx</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xxi</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 2 : REVUE DE LA LITTÉRATURE</b> . . . . .	<b>3</b>
2.1 Concepts de base . . . . .	3
2.1.1 Dommages d'implantation . . . . .	3
2.1.2 Défauts et simulations . . . . .	4
2.1.3 Silicium amorphe . . . . .	6
2.1.4 Accumulation de défauts . . . . .	7
2.2 Modèles d'amorphisation . . . . .	11
2.2.1 Le modèle de la concentration d'énergie critique . . . . .	11
2.2.2 Le modèle du chevauchement de traces amorphes . . . . .	13
2.2.3 Modèle des paires IV . . . . .	14
2.3 Expériences de calorimétrie réalisées sur le silicium amorphe . . . . .	17

2.3.1	La relaxation du silicium amorphe . . . . .	17
2.3.2	La recristallisation du silicium amorphe . . . . .	29
2.3.3	Traces amorphes . . . . .	29
2.4	Recuit du poly-Si . . . . .	32
2.4.1	Effet de la masse de l'ion et de la surface sur la création de défauts	35
2.4.2	Influence des joints de grain . . . . .	36
2.5	Expériences réalisées sur le c-Si . . . . .	37

<b>CHAPITRE 3 :</b>	<b>ARTICLE SUR LA FABRICATION, CARACTÉRISATION</b>	
	<b>ET MODÉLISATION D'UN NANOCALORIMÈTRE AVEC</b>	
	<b>ÉCHANTILLON MONOCRISTALLIN . . . . .</b>	<b>40</b>
3.1	Résumé . . . . .	43
3.2	Abstract . . . . .	43
3.3	Introduction . . . . .	44
3.4	Device operation . . . . .	45
3.5	Device fabrication . . . . .	47
3.6	Experimental procedures . . . . .	49
3.7	Characterization . . . . .	51
3.7.1	Structural and compositional characterization . . . . .	51
3.7.2	Temperature uniformity and device accuracy . . . . .	55
3.8	Finite-element Simulations . . . . .	61
3.8.1	Model description . . . . .	61
3.8.2	Design optimization . . . . .	66
3.8.3	Modeling nanocalorimetry signals . . . . .	74
3.9	Conclusion . . . . .	74
3.10	Acknowledgements . . . . .	75

<b>CHAPITRE 4 :</b>	<b>ARTICLE SUR LES MÉCANISMES DE NUCLÉATION</b>	
	<b>DE LA PHASE AMORPHE DANS LE SILICIUM . . . .</b>	<b>76</b>
4.1	Description du modèle . . . . .	76
4.1.1	Caractéristiques requises du modèle . . . . .	77
4.1.2	Cellule de simulation . . . . .	78
4.1.3	Création de défaut . . . . .	78
4.1.4	Annihilation de défauts . . . . .	82
4.1.5	Justification du choix de $\Delta t$ . . . . .	85
4.1.6	Énergie relâchée par défaut annihilé . . . . .	86
4.1.7	Énergies d'activation discrètes . . . . .	88
4.2	Ma contribution à l'article . . . . .	89
4.3	Résumé . . . . .	91
4.4	Abstract . . . . .	91
4.5	Article . . . . .	92
4.6	Résultats à 10 keV . . . . .	101
<b>CHAPITRE 5 :</b>	<b>IMPLANTATION DANS LE SILICIUM AMORPHE . . .</b>	<b>104</b>
5.1	Démarche expérimentale . . . . .	105
5.2	Résultats . . . . .	106
5.2.1	Hélium . . . . .	106
5.2.2	Hydrogène . . . . .	113
5.2.3	Carbone . . . . .	114
5.3	Discussion . . . . .	115
5.4	Conclusion . . . . .	120
<b>CHAPITRE 6 :</b>	<b>CONCLUSION . . . . .</b>	<b>122</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>		<b>125</b>

## LISTE DES TABLEAUX

3.I	Thermal conductivities and heat capacity at room temperature and their temperature dependence coefficient of the materials forming part of the c-NC . . . . .	64
-----	---	----

## LISTE DES FIGURES

2.1	Incrément relatif de l'indice de réfraction du Si en fonction de la fluence pour une implantation à 80 keV à température de la pièce avec différents ions. D'après Baranova <i>et al.</i> [6]. . . . .	8
2.2	Simulation MD des atomes déplacés (ayant une énergie potentielle de plus de 0.2 eV) après une implantation de B à 3 keV (a) et de As à 2 keV (b), à 300 K, après une période de 10 ps. D'après Caturla <i>et al.</i> [10] . . . . .	9
2.3	Fluence nécessaire pour amorphiser une couche de Si avec des ions de Si de 80keV en fonction de la température pour plusieurs flux déterminée par réflectométrie et par RBS. D'après Goldberg <i>et al.</i> [23] . . . . .	11
2.4	Mesures et courbes ajustées de la fraction de volume amorphe, mesurée par réflexion de lumière IR et TEM, en fonction de la fluence pour des ions de différentes masses. Les courbes ajustées sont obtenues en utilisant le modèle de chevauchement de traces amorphes. D'après Wang <i>et al.</i> [66] . . . . .	14
2.5	(a) Schéma représentant la structure cristalline du silicium (b) Schéma représentant une paire IV D'après Marqués <i>et al.</i> [38] . . . . .	15
2.6	Graphique d'Arrhenius de la vitesse de recristallisation pour différentes configurations de paires IV selon des simulations de MD. D'après Marqués <i>et al.</i> [37] . . . . .	16
2.7	Graphique de la fraction amorphe de l'échantillon vs la température d'implantation pour une fluence de 10 ion/nm <sup>2</sup> à différent flux. Les prédictions du modèle sont représentées par des points et les mesures de RBS [57] par des courbes. D'après Marqués <i>et al.</i> [37]	17

2.8	Puissance relâchée en fonction du temps en mode DSC (à gauche des pointillés) et en mode DIC (à droite des pointillés). Mesure effectuée après amorphisation d'un échantillon de silicium par une série de trois implantations de silicium à des énergies de 0.5, 1 et 2 MeV. Chaque implantation est effectuée à 77 K et atteint une fluence de 50 ion/nm <sup>2</sup> . D'après Roorda <i>et al.</i> [52] . . . . .	19
2.9	Logarithme de la puissance relâchée en fonction du temps en mode isotherme. Les courbes ont été décalées de façon à être plus claires. Les courbes en trait plein représentent les mesures et celles en pointillées les simulations, et ce en supposant un processus bimoléculaire. Mesure effectuée après amorphisation d'un échantillon de silicium par une série de trois implantations de silicium à des énergies de 0.5, 1 et 2 MeV. Chaque implantation est effectuée à 77 K et atteint une fluence de 50 ion/nm <sup>2</sup> . D'après Roorda <i>et al.</i> [52]	22
2.10	Spectre d'énergies d'activation obtenu à partir des données recueillies par DSC présentées à la figure 2.8. Mesure effectuée après amorphisation d'un échantillon de silicium par une série de trois implantations de silicium à des énergies de 0.5, 1 et 2 MeV. Chaque implantation est effectuée à 77 K et atteint une fluence de 50 ion/nm <sup>2</sup> . D'après Roorda <i>et al.</i> [52] . . . . .	22
2.11	Courbes de puissance relâchée en fonction de la température pour des échantillons chauffés sous vide à température T <sub>a</sub> . Les courbes ont été décalées à des fins de clarté. D'après Roorda <i>et al.</i> [52] . . .	25

2.12	Courbes de chaleur relâchée en fonction de la température à différentes températures d'implantation à (a) 133 K et (b) à 297 K. Mesure effectuée après implantation d'un échantillon de silicium avec un faisceau de silicium à une énergie de 30 keV. D'après Mercure <i>et al.</i> [39] . . . . .	27
2.13	Courbes montrant la chaleur relâchée pour différentes températures d'implantation et pour deux fluences. Mesure effectuée après implantation d'un échantillon de silicium avec un faisceau de silicium à une énergie de 30 keV. D'après Mercure <i>et al.</i> [39] . . . . .	28
2.14	a) température à partir de laquelle la chaleur est relâchée en fonction de la température d'implantation pour des échantillons saturés et non-saturés en défauts et b) Le relâchement de chaleur total. D'après Mercure <i>et al.</i> [39] . . . . .	28
2.15	Suivi du nombre de traces amorphes restant en fonction de la température après une implantation de Xe à 200 keV à une fluence de $1,25 \times 10^{-2}$ ion/nm <sup>2</sup> . D'après Donnelly <i>et al.</i> [15] . . . . .	30
2.16	Suivi de la recristallisation de trois traces ayant le même rayon effectif en fonction de la température après une implantation de Xe à 200 keV à une fluence de $1,25 \times 10^{-2}$ ion/nm <sup>2</sup> . D'après Donnelly <i>et al.</i> [15] . . . . .	31
2.17	Suivi de la recristallisation d'une trace amorphe en fonction du temps en passant de 302 à 308 °C. Les traces amorphes ont été créées par des ion de Xe à 200 keV à une fluence de $1,25 \times 10^{-2}$ ion/nm <sup>2</sup> . D'après Donnelly <i>et al.</i> [15] . . . . .	32
2.18	Courbes de nanocalorimétrie pour plusieurs ions chacun à une énergie différente pour plusieurs fluences. D'après Karmouch <i>et al.</i> [27] . . . . .	33

2.19	Chaleur dégagée par du a-Si (en pointillé) et par du poly-Si (ligne pleine). D'après Karmouch <i>et al.</i> [27] . . . . .	34
2.20	Spectre de RBS en mode canalisation pour du Si self-implanté à plusieurs fluences, ainsi que le spectre obtenu dans une direction aléatoire. D'après Karmouch <i>et al.</i> [27] . . . . .	35
2.21	Courbes de chaleur relâchée par degré par atome mesurée par nanocalorimétrie pour des ions de différentes masses ayant produit, selon la BCA, environ le même nombre de déplacements. D'après Karmouch <i>et al.</i> [27] . . . . .	36
2.22	Graphique de chaleur relâchée mesurée par DSC, de variation de la réflectivité, de spectroscopie Raman ainsi que de canalisation. Les mesures ont été normalisées entre 0 et 1, 1 représentant la mesure dans l'état le plus endommagé. D'après Karmouch <i>et al.</i> [27] . . .	38
2.23	Différence de puissance relâchée en fonction de la température entre un échantillon de silicium irradié à $500 \text{ H}^+/\text{nm}^2$ et un échantillon non irradié. Deux pics sont observables à 140 et 240 C. En supposant des processus unimoléculaires et une fréquence d'essai de 15 THz, les pics sont associés à des énergies d'activation de 1.2 et 1.5 eV. D'après Poirier <i>et al.</i> [46] . . . . .	39
3.1	Front and back views of the nanocalorimeter device. Current is supplied between contacts 1 and 2 while the voltage drop is measured between contacts 3 and 4. . . . .	46
3.2	Cross-sectional view of the c-NC at different steps in the fabrication procedure. . . . .	48



3.3	Optical micrograph of a c-NC near one end of the Pt strip with a voltage sensing contact point (pale orange) and the 330 nm c-Si layer (yellow) featuring a groove (see text for details). Pt and c-Si are on opposite sides of the SiN <sub>x</sub> transparent membrane (dark orange). . . . .	51
3.4	AES spectra from the Si strip after fabrication of the calorimeter (black square), after the HF-dip (HF-BOE 7: 1, 40 s) (red circle) and after Ar <sup>+</sup> sputter cleaning (green triangle), showing the carbon and oxygen signals (a) and the silicon KLL signal (b). The inset of (b) is a zoom on the Si signal. . . . .	53
3.5	(a) EBSD image taken on the c-Si strip. The Kikuchi patterns could be positively indexed as Si with a (100) orientation, as shown in panel (b), all over the strip. . . . .	54
3.6	AFM plot of the c-Si strip surface. Black-to-white scale is 5nm . .	55
3.7	Heat release per unit temperature after amorphization of the top part of the c-Si strip by implanting 5 Si/nm <sup>2</sup> at 80 keV. . . . .	57
3.8	Heat capacity and melting peak from a 60 nm Al layer deposited on SiO <sub>2</sub> on a c-NC. The black dashed curve is obtained by considering a relationship R(T) extrapolated linearly above 200 °C while the blue solid curve considers an extrapolation based on the temperature dependence of bulk Pt resistivity. The arrow indicates the melting point of bulk Al which is 660.32 °C. . . . .	60

3.9	Typical temperature profile from a c-NC reaching an average temperature of 660 °C in the sensitive area, as determined from a 2D finite-element solution of the heat equation considering a mesh consisting of 93750 nodes. (Length and width axes not to scale for clarity.) Superimposed black lines represent the device geometry as shown is figure 3.1. . . . .	62
3.10	Steady-state temperature profile measured by IR imaging (dashed line, steady-state) and calculated by finite-element method (solid line, after 1.5 s) along the middle of the heating strip. The average temperatures are 245, 400 and 515 °C for currents of 12, 16 and 19 mA, respectively. . . . .	65
3.11	Measured (solid line) and simulated (dots) average temperature in the sensitive area as a function of time and current. . . . .	66
3.12	Temperature profile in scanning mode along the direction a) perpendicular to the strip and b) parallel to the strip for nanocalorimeters with different geometries. . . . .	68
3.13	Standard deviation of the temperature distribution vs. heating rate for conventional NCs and c-NCs with different geometries. . . . .	71
3.14	Temperature evolution (a) and uniformity (b) as a function of time in isothermal mode. A 77 mA current is supplied for the first 5 ms and then decreased to 22 mA thereafter. . . . .	73
4.1	a) Représentation d'un site défectueux (en rouge) et de 8 de ses 12 plus proches voisins non défectueux (en vert). D'après Marqués <i>et al.</i> [37] b) Une partie du réseau FCC utilisée dans notre modèle représentant une paire IV (en rouge au centre) et ses 12 plus proches voisins dont 3 sont dans l'état endommagé (en rouge). . . . .	79

4.2	Nombre de défauts en fonction du nombre de voisins défectueux suite au passage d'un ion à 3 keV basé sur un échantillon de 1000 ions pour les simulations SRIM et 10 pour les simulations MD . .	80
4.3	Simulation de la chaleur relâchée en fonction de la température durant le recuit de défauts générés par différentes méthodes de calculs pour une cible implantée par des ions de silicium à 3 keV à une fluence de 0.1 ion/nm <sup>2</sup> . . . . .	82
4.4	Graphique d'Arrhenius obtenu à partir du modèle (points) en mesurant le temps nécessaire pour recristalliser 29 couches de paires IV (7.9 nm) avec une fréquence d'essai $\nu = 8,4 \times 10^{14}$ . En trait plein, mesure effectuée par réflectométrie résolue en temps d'après Roth <i>et al.</i> [54] . . . . .	84
4.5	Nombre d'événement d'annihilation par degré en fonction de la température tel que simulé en utilisant la méthode KMC et notre approximation pour un cible implantée avec des ions de silicium à 10 keV à une fluence de 0.3 Si/nm <sup>2</sup> . . . . .	86
4.6	Simulation nombre d'annihilations par degré en fonction de la température pour chaque type de défaut après une implantation de 0,3 Si/nm <sup>2</sup> lors d'un recuit effectué à 10 <sup>5</sup> °C/s. . . . .	88
4.7	Simulation du nombre d'annihilation par degré en fonction de la température pour chaque type de défaut après une implantation de 7 Si/nm <sup>2</sup> lors d'un recuit effectué à 10 <sup>5</sup> °C/s. . . . .	88
4.8	(color online) Heat release during damage annealing after implantation at (a) (80) and (b) 10 keV as a function of temperature for various fluences, as indicated. . . . .	95

4.9	Measured (dashed lines) and simulated (thick and thin solid lines) heat release during damage annealing after ion implantation at 80 keV at the fluences indicated. Indicated curves were divided by 4 for clarity. . . . .	100
4.10	Courbes mesurées (noires) et simulées (bleues et rouges) de la chaleur relâchée suite à une implantation de 10 keV aux fluences indiquées. Afin de mettre les différentes courbes à la même échelle, certaines courbes ont été divisées par un facteur. . . . .	103
5.1	Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à des implantations d'hélium en fonction de la température à différentes fluences dans un échantillon de c-Si. La ligne noire en tirets représente le signal simulé pour 4 énergies d'activation en supposant une dynamique unimoléculaire avec une fréquence d'essai de 15 THz. . . . .	107
5.2	$dV/dT$ mesuré durant la ligne de base et durant l'expérience pour le NC référence (a) et le NC échantillon (b) . . . . .	108
5.3	Comparaison de la chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) avant les implantations à hautes fluences (ligne pleine) et après (tirets). . .	110
5.4	Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à des implantations d'hélium en fonction de la température à différentes fluences dans un échantillon de a-Si. . . . .	111
5.5	Comparaison de la chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) avant les implantations à hautes fluences (ligne pleine) et après l'amorphisation et la recristallisation de l'échantillon (tirets). . . . .	112
5.6	Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à des implantations d'hydrogène en fonction de la température à différentes fluences dans un échantillon de c-Si. . . . .	114

5.7	Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à implantations d'hydrogène en fonction de la température à des différentes fluences dans un échantillon de a-Si. . . . .	115
5.8	Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à des implantations de carbone en fonction de la température à des différentes fluences dans un échantillon de c-Si. . . . .	116
5.9	Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à implantations de carbone en fonction de la température à différentes fluences dans un échantillon de a-Si. . . . .	116
5.10	Chaleur totale relâchée en fonction de la fluence pour les 3 ions (C, He, H) dans le a-Si (symboles fermés) ainsi que dans le c-Si (symboles ouverts). . . . .	118
5.11	Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) en fonction de la température pour l'hélium et le carbone implantés dans le c-Si. . . . .	119

## LISTE DES SIGLES

AES	spectroscopie d'électron Auger
AFM	microscope à force atomique
ART	technique d'activation-relaxation
AP	poche amorphe
BCA	approximation des collisions binaires
c-a	cristal-amorphe
c-NC	nanocalorimètre comprenant un échantillon monocristallin
CFC	cubique face centrée
CRR	ratio de retard constant
DIC	calorimétrie différentielle isotherme
dpa	déplacement par atome
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
EBSD	diffraction d'électron rétrodiffusé
FCC	cubique face centrée
HF	acide fluorydrique
IR	infra rouge
IV	lacune-interstitiel
KMC	cinétique Monte-Carlo
MD	dynamique moléculaire
NC	nanocalorimètre

poly-Si	silicium poly-cristallin
PV	sommet à vallée
RIE	gravure par ion réactif
RMS	moyenne quadratique
RT	température de la pièce
SED	détecteur d'électron secondaire
SEM	microscope électronique à balayage
SOI	silicium sur isolant
SPEG	croissance épitaxiale en phase solide
TEM	microscope électronique à transmission
TMAH	hydroxyde de tetraméthylammonium

## NOTATION

$T$	température
$Q$	Chaleur
$t$	temps
$k_b$	constante de Boltzmann
$E_{disp}$	Énergie de déplacement
$\varepsilon$	Chaleur relâchée par défaut
$N_i$	Quantité de défauts de type i



## REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur, le professeur François Schiettekatte, pour m'avoir accueilli au sein de son groupe et pour avoir été disponible à chaque fois où j'avais besoin de discuter. Il m'a montré que rien n'est impossible dans un laboratoire si on utilise son imagination et qu'on essaie de comprendre ce qui se passe. Muni d'un optimisme inébranlable, il a su vaincre mon pessimisme et me redonner confiance dans les moments les plus ardues de ce projet. La liberté qu'il m'a accordée m'a permis d'explorer des sentiers par moi même tout en profitant de ses nombreux conseils.

Merci à mes collègues du laboratoire de faisceaux d'ions. Je remercie grandement mon plus proche collègue, Matthieu Guihard, pour tous ces bons moments passés à discuter autour d'un café ou d'une bière, pour m'avoir enseigné comment travailler de façon efficace et surtout à refuser de travailler si les conditions ne sont pas optimales. Grâce à sa grande sagesse, il a su m'aider à passer à travers plusieurs situations désespérantes. Merci beaucoup à Dries Smeets pour avoir passé un temps incalculable à corriger nos articles. Ses nombreux conseils sur la vie de chercheur me seront très utiles. Surtout merci d'avoir ajouté une touche d'humour à tout ! Merci à Sjoerd Roorda, pour son sens critique aiguisé, pour toutes les *dernières questions* lors des conférences du vendredi. Merci à toute l'équipe technique sans qui rien n'est possible. Plus précisément à Louis Godbout pour avoir réglé les 1001 problèmes du laboratoire tout en faisant preuve d'une patience à toute épreuve, Martin Chicoine pour le temps passé à chercher le faisceau perdu, Réal Gosselin pour son sens de l'humour et Xavier Perraton pour son dévouement. Merci à Jean Soucy et toutes les personnes de l'atelier de mécanique qui ont su comprendre et surtout améliorer mes schémas artisanaux afin de créer des pièces indispensables à la réalisation de mes expériences. Merci à Joanne Bourbuas, pour sa bonne humeur et sa capacité de régler les problèmes d'ordre logistique.

Merci à toute l'équipe du Groupe technologique, pour faire du bunker un endroit

unique pour le développement d'outils électroniques. Plus précisément, Christian Mercier, Nikolai Starinski, Yanik Landry-Durcharme pour les nombreuses heures passées à la conception et la réalisation du nouveau circuit. Merci à Jean-Pierre Martin pour nous avoir donné la possibilité d'utiliser les ressources du groupe technologique.

Merci à l'équipe du Laboratoire de Microfabrication de l'École Polytechnique de Montréal. Plus précisément à Marie-Hélène Bernier pour m'avoir montré à travailler en salle blanche et pour m'avoir donné l'occasion de l'enseigner par la suite, Philippe Vasseur pour m'avoir montré tous les secrets de la microfabrication, Dominic Cappe pour son efficacité et parce qu'il apprécie CHOM FM en salle blanche.

Je remercie Louis-André Hamel, pour avoir pris le temps de me demander où j'étais dans mon cheminement à plusieurs moments et merci pour avoir géré la machine à café qui m'a permis de profiter des 1046 cafés nécessaires à ma réussite. Par la même occasion j'aimerais remercier Hélène Lamothe pour le trophée mais aussi pour avoir fait en sorte que tout soit réglé au quart de tour, pour tout ce qui touche la logistique du labo. Élise St-Jacques pour sa bonne humeur de type *High Voltage*, son efficacité et pour avoir réussi à faire imprimer un chèque par l'université en 2 jours.

Sur une note plus personnelle, j'aimerais remercier ma famille qui m'a donné l'encouragement et le cadre nécessaire afin d'accomplir mes rêves. Mon père mon premier maître expérimentateur, avec qui j'ai participé à plus d'une exposcience. Ma mère qui m'a transmis sa volonté de tout vouloir expliquer. Mon oncle Jaime, mon premier maître théoricien qui a tenté de m'enseigner le triangle de Pascal à l'âge de 6 ans. Mes deux soeurs Julia et Sylvie qui m'ont ouvert les yeux sur le monde et m'ont toujours encouragé à foncer. Merci à mon amour, Karine Scrosati, pour avoir été à l'écoute chaque fois que le projet allait moins bien et pour avoir amélioré la qualité du français de cette thèse mais surtout pour m'avoir montré à voir le bon côté des choses.

Merci à mes amis qui m'ont encouragé dans cette entreprise. Plus précisément à Éric Bouchard pour tous les moments inoubliables que nous avons partagés depuis l'âge de

5 ans et pour avoir amélioré la qualité du français de cette thèse, Simon Darveau, toutes ces années *legendary* en colocs et pour m'avoir montré l'art de rocker et Malik Boukhira pour les trips à la Cordoue.

Merci à mes amis physiciens même si ils ne m'ont pas toujours encouragé dans cette entreprise, faire des études en physique aurait valu le coup uniquement pour être avec vous ! Plus précisément les Math-Physiciens du bac, Marc-André Brière pour m'avoir hébergé après un certain nombre de partys, Philippe Hamel pour m'avoir obligé à prendre des pauses durant certains moments de panique, Laurier Dello Sbarba toutes ces histoires d'une véracité implacable et Ian Marquette pour nous avoir aidé à comprendre notre bac ainsi que pour ses spirogripes. Les physiciens du bac, Roxanne Guénette pour avoir organisé les meilleurs partys du monde et m'avoir encouragé dans les pires moments du doc, Annie Cassista pour m'avoir permis de rencontrer Karine, Geneviève Beaubien pour ses moments passés à construire des pétards, Patrick Doane dit Le Thelonus Drunk, pour avoir fait 16 heures de route en 30 heures pour assister à la soutenance et Guillaume Dumont qui n'était pas là au bac mais c'est tout comme, pour avoir été le frère que je n'ai jamais eu. Les bananes théoriques volantes, Hélène Paquette pour ses Sandwich à la laitue, Vincent Poitras pour tous ces moments tragiques et pour avoir su me donner l'inspiration au bon moment, Julien Pinel pour être un vrai Roy Dupuis, Samuel Giard dit le Roi Bineux pour nous avoir fait rire et car il n'y a pas de section de dénigrement et Pierre-Luc Rouselle pour sa cuisine fusion.

Enfin, j'aimerais remercier tous les contribuables canadiens ainsi que les organismes de subvention sans lesquels je n'aurais pas été payé pendant ces nombreuses années.

## **CHAPITRE 1**

### **INTRODUCTION**

L'implantation ionique est la technique la plus utilisée en microélectronique pour introduire les dopants dans les semiconducteurs. Elle consiste à accélérer des ions jusqu'à l'énergie requise en fonction de la profondeur d'implantation nécessaire (de l'ordre du keV). Ceci engendre des processus hautement hors équilibre, ce qui offre l'avantage de pouvoir introduire une concentration de dopant plus élevée que la limite de solubilité du dopant dans le semi-conducteur en question. En contre partie, les processus hors équilibre génèrent aussi des défauts dans la structure cristalline, qui dégradent substantiellement certaines propriétés du semi-conducteur, telles la conductivité électrique et l'activation des dopants. Parfois, la concentration de dopant nécessaire est tellement élevée qu'on amorphise le semi-conducteur. D'un point de vue fondamental, plusieurs aspects sont présentement incompris ou débattus, tel la structure des défauts générés par le passage d'un ion. Certains pensent que chaque ion génère des régions complètement désordonnées qui s'apparentent à la phase amorphe alors que d'autres pensent que les défauts générés peuvent être décrits en terme de défauts ponctuels tels que les lacunes ou les interstitiels. Certaines propriétés de la phase amorphe sont aussi incomprises. Nous savons, par exemple, que la structure à courte échelle de la phase amorphe est semblable à celle de la phase cristalline ce qui soulève la question de l'existence de défauts similaires dans les deux phases. Dans ce projet nous proposons d'étudier ces questions dans le silicium d'un point de vue thermique grâce à une technique appelée nanocalorimétrie. Nous traiterons de cette technique dans le troisième chapitre. Dans les chapitres suivants nous présenterons et discuterons les résultats obtenus au cours de cette étude. Nous observerons que la structure des défauts générés par implantation ionique est complexe et ne peut être considérée uniquement comme une collection de défauts simples.

Nous identifierons cependant certains processus d'annihilation de défauts présents uniquement dans la phase cristalline. Mais commençons tout d'abord par une brève revue de la littérature.

## CHAPITRE 2

### REVUE DE LA LITTÉRATURE

#### 2.1 Concepts de base

Dans les sous-sections qui suivent nous aborderons quelques concepts de base nécessaires à la compréhension de ce qui suit. Nous commencerons par établir brièvement dans quelles conditions sont créés les défauts que nous étudierons. Ensuite, nous passerons en revue certaines techniques de simulations numériques utilisées pour étudier la dynamique des défauts tout en rapportant quelques résultats tirés de la littérature. Les résultats présentés feront référence au silicium amorphe dont les caractéristiques seront aussitôt discutées. Finalement, nous passerons un par un tout les paramètres expérimentaux pouvant influencer l'accumulation de défauts.

##### 2.1.1 Dommage d'implantation

L'interaction entre un ion de basse ou de moyenne énergie (1-1000 keV/nucléon) et un réseau cristallin est un processus hors équilibre durant lequel l'ion incident atteint l'équilibre thermique ( $\sim 1/40$  eV)) en transférant son énergie aux atomes du cristal, ce qui a pour effet de créer des défauts. Le processus de transfert d'énergie peut se diviser en deux régimes : un pour les ions ayant des énergies se situant entre environ 1 keV/nucléon et quelques MeV et un autre pour les ions d'énergies plus basses que 1 keV/nucléon. Les ions d'énergie supérieure à 1 keV/nucléon, se situent en régime balistique. Il est raisonnable, dans ce régime, de faire l'approximation que l'ion transmettra la plus grande partie de son énergie par une collision binaire avec un atome du réseau. L'atome frappé, s'il reçoit suffisamment d'énergie, sera en mesure de frapper d'autres atomes du réseau, générant ainsi une cascade de défauts. Ainsi, chacun des atomes impliqués perd graduellement son énergie et entre dans le deuxième régime. Dans ce régime, l'approximation

des collisions binaires (BCA) n'est plus valable car l'ion interagit de façon considérable avec l'ensemble des atomes formant son environnement local.

### 2.1.2 Défauts et simulations

Le temps qui s'écoule entre le début et la fin d'une cascade étant de l'ordre de  $10^{-11}$  s et le volume de la région concernée étant de l'ordre de  $10^5 \text{ nm}^3$  (5 millions d'atomes), l'observation directe par l'expérience est difficile et sujet à interprétation. Les méthodes de simulation nous renseignent un peu plus sur les détails du processus, et c'est pourquoi nous les abordons dès maintenant. La méthode de simulation la plus précise, la dynamique moléculaire (MD), consiste à résoudre les équations classiques du mouvement pour une cellule de quelques milliers d'atomes. Ce type de simulation tient compte du détail des interactions entre tous les atomes durant toute la cascade de collisions. La MD est cependant coûteuse en temps de calculs. Nous devons donc nous limiter à des événements qui durent quelques nanosecondes sur des cellules de quelques nm de côté. Le choix d'un potentiel décrivant l'interaction est également un problème en ce qui concerne le deuxième régime car on ne possède aucune donnée expérimentale précise sur l'interaction entre un ion de quelques eV et le réseau cristallin. Les potentiels classiques utilisés sont généralement déduits de calculs *ab initio* mais rendent très peu compte de la réalité (e.g. point de fusion). Cela dit, des études de MD comparant différents potentiels présentent certaines tendances qui ne dépendent pas du choix du potentiel[42].

D'autres programmes de simulation, de type Monte-Carlo, comme TRIM[72] et MARLOWE[51] utilisent une approche dans laquelle on suppose qu'il existe uniquement des collisions binaires. Le programme considère que chaque atome frappé avec une énergie supérieure à l'énergie de déplacement (autour de 15 eV pour le silicium) devient un interstitiel (I) et laisse derrière lui une lacune (V), formant ainsi une paire de Frenkel. Ce type de défaut fait partie de la famille des défauts ponctuels. Nous savons que pour des irradiations de particules légères, par exemple les électrons ou les protons

de haute énergie, une bonne partie des défauts produits sont des défauts ponctuels ou des combinaisons simples de ceux-ci comme des bilacunes[46] (voir section 2.5). Il n'est pas évident que ce soit le cas lorsqu'il s'agit d'implantation ionique. De plus, ces simulations ne tiennent compte que très approximativement du recuit dynamique qui a lieu durant l'implantation. Ce phénomène sera discuté un peu plus loin. Pour ajuster le nombre final de défauts, on règle l'énergie de déplacement de façon à ce qu'elle corresponde aux observations expérimentales. L'énergie de déplacement ne peut donc pas être considérée comme l'énergie réelle nécessaire pour déplacer un atome hors de sa position dans le réseau. Cela dit, ces méthodes sont largement utilisées pour avoir une idée générale de la production de défauts. L'avantage de ces méthodes, c'est leur faible consommation en temps de calculs.

Des simulations basées sur la MD [42] [10] montrent que vers la fin du parcours d'un ion dans la matière, de multiples collisions proches les unes des autres déposent une grande concentration d'énergie et font "fondre" localement le matériau. Il est important de mentionner que nous ne faisons pas allusion à une phase liquide à l'équilibre. En effet, le matériau se refroidit à un taux de  $10^{14}$ - $10^{15}$  K/s. La vitesse de refroidissement étant plus grande que la vitesse de recristallisation, le matériau peut rester figé dans un état dont la structure ressemble beaucoup à la phase amorphe créant ainsi une "poche amorphe".

Ce phénomène n'est évidemment pas considéré par les programmes basés sur la BCA, car il ne s'agit pas de collisions binaires. De plus, TRIM fait l'approximation de la phase aléatoire qui considère que les atomes de la cible sont disposés aléatoirement avec la densité correspondant au matériau. Dans son article, Caturla[10] compare une simulation de MD avec une autre, basée sur la BCA. Pour un ion léger comme le bore implanté dans le silicium, les deux simulations donnent environ les mêmes résultats, indiquant que dans ce cas les défauts sont principalement créés durant la phase balistique, loin les uns des autres. Pour un ion lourd comme l'arsenic, on trouve beaucoup plus de défauts dans



la simulation MD comparativement à celle basée sur la BCA, indiquant que la création de défauts est dominée par la fusion locale du matériau induite par une grande concentration de collisions rapprochées en fin de parcours. Le silicium est considéré comme un ion de masse intermédiaire. Nous verrons à la figure 2.1 qui montre l'accumulation de défauts pour différents ions qu'un ion de masse similaire au silicium comme l'argon se situe effectivement entre les ions légers et les ions lourds.

### 2.1.3 Silicium amorphe

Nous venons de faire référence à la phase amorphe du silicium, et celle-ci sera omniprésente dans la discussion qui suivra. Mentionnons quelques caractéristiques de cette phase. Contrairement au silicium cristallin (c-Si), où chaque atome a sa place dans le réseau diamant, le silicium amorphe (a-Si) est un réseau aléatoire continu où il n'existe pas d'ordre à grande échelle. Le nombre moyen de plus proches voisins (la coordination) dans le a-Si est près de celui de la structure cristalline, soit 4. La longueur des liens entre les atomes, mesurée par diffraction des rayons X, est la même dans les deux cas[29], mais il y a une distorsion de l'angle entre les atomes autour de la valeur attribuée au réseau diamant qui varie entre  $7^\circ$  et  $12^\circ$  selon l'état de relaxation du réseau[52]. Il est possible de relaxer la structure en effectuant un recuit thermique et il est possible de dérelaxer par implantation ionique.

La phase amorphe peut être obtenue en faisant croître une couche de silicium par exemple par évaporation par faisceau d'électrons ou par pulvérisation par plasma. Il est aussi possible d'amorphiser un échantillon de silicium cristallin par accumulation de défauts générés par implantation ionique lorsque la fluence d'ions implantés dépasse une certaine valeur critique. La fluence critique tout comme l'épaisseur et la profondeur de la couche créée dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux tels que le type de particule implantée (surtout la masse), la température de l'échantillon, le flux de particules et l'énergie des particules implantées.

### 2.1.4 Accumulation de défauts

L'accumulation de défauts dans le c-Si est le résultat d'un équilibre entre deux phénomènes : le recuit dynamique d'une part et la création de défauts d'autre part. Plusieurs paramètres influencent l'énergie qui sera finalement stockée sous forme de défauts après le passage d'un ion incident. Nous verrons que certains paramètres changent l'énergie déposée dans le matériau, mais n'influencent pas la fluence critique nécessaire pour créer une couche amorphe. Effectuons un petit survol de ces paramètres.

#### 2.1.4.1 Fluence

Selon des méthodes de simulation simples telles que TRIM, le pourcentage de défauts accumulés augmente linéairement, c'est-à-dire que le passage d'un ion crée le même nombre de défauts s'il est envoyé au début ou à la fin d'une implantation. Les observations montrées à la figure 2.1 révèlent une situation plus complexe. Dans cette figure, on montre l'indice de réfraction du silicium en fonction de la fluence implantée. La variation de l'indice de réfraction nous fournit le degré qualitatif d'endommagement de l'échantillon. Exception faite des ions très lourds, on observe trois régimes : le premier présente une accumulation sous-linéaire en fonction de la fluence implantée, tandis que le deuxième est supralinéaire ; finalement, le troisième indique une saturation du nombre de défauts. Ceci nous indique qu'à basse fluence, lorsque la densité de défauts présents dans l'échantillon est faible, le recuit dynamique est plus efficace. Cette observation s'explique par le fait qu'un défaut est moins stable dans un environnement ordonné puisqu'une certaine énergie de surface est nécessaire pour maintenir l'interface entre la région endommagée et la région cristalline. Dans ce régime, une certaine fraction des défauts se recristallisent durant l'implantation. On appelle ce phénomène *recuit dynamique*. Une fois qu'une certaine concentration de défauts est atteinte, le recuit dynamique devient de moins en moins efficace car les défauts générés sont plus stables dans

un échantillon préendommagé. Ainsi, chaque ion génère plus de plus en plus défauts ce qui permet à une plus grande fraction des défauts de résister au recuit dynamique et par conséquent, l'accumulation de défaut passe en régime supralinéaire. À partir d'une certaine densité de défauts, la structure étant saturée de défauts ; le passage d'un ion ne change presque plus rien. On considère généralement que le matériau est amorphisé dans le troisième régime. Ces trois régimes peuvent varier si on change d'autres paramètres. Par exemple, pour une implantation à 0 K, il n'y a pas de recuit dynamique. Le premier régime n'est donc pas visible. Le même phénomène est observable pour des ions lourds pour lesquels les phases I et II se confondent en une seule car chaque ion produit des défauts suffisamment grands pour être stables sans la présence de défauts préexistants.

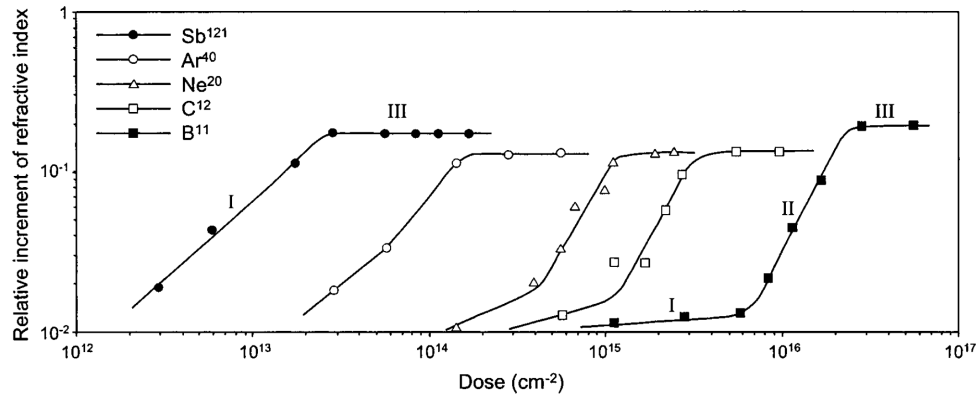


Figure 2.1 – Incrément relatif de l'indice de réfraction du Si en fonction de la fluence pour une implantation à 80 keV à température de la pièce avec différents ions. D'après Baranova *et al.* [6].

#### 2.1.4.2 Masse de l'ion

La simulation présentée à la figure 2.2 montre bien l'effet lié à la masse de l'ion implanté. Dans ce cas, nous avons du bore et de l'arsenic implantés respectivement à des énergies de 3 et 2 keV. À ces énergies, les deux ions déposent la même quantité d'énergie dans la cible, soit environ 1,3 keV. Cependant, la concentration des défauts générés par

l'ion léger est beaucoup plus faible que dans le cas d'un ion lourd. Les auteurs affirment que les défauts générés par le bore sont essentiellement des défauts ponctuels tandis que les défauts générés par l'arsenic sont essentiellement des régions amorphes[10]. La fluence critique est donc plus basse et l'énergie déposée est plus grande pour des ions plus lourds implantés à la même énergie. Ceci résulte du fait que les collisions produites par les ions lourds sont beaucoup plus nombreuses et beaucoup moins espacées. Ces résultats semblent contredire les résultats expérimentaux obtenus par Karmouch *et al.* qui montrent que les défauts générés par un ion d'hélium sont similaires à ceux générés par un ion de silicium dans le silicium polycristallin [27]. Au chapitre cinq, nous montrerons des résultats qui indiquent que les ions plus lourds génèrent des défauts plus stables ce qui tranche en faveur des observations de Caturla *et al.*.

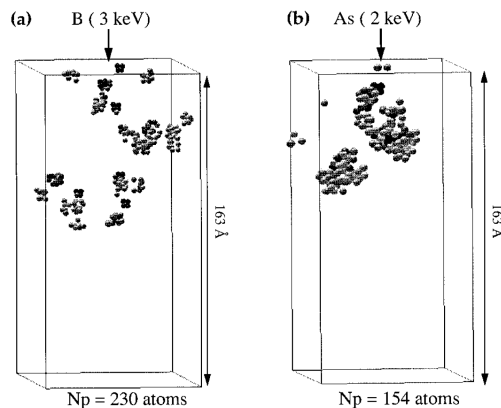


Figure 2.2 – Simulation MD des atomes déplacés (ayant une énergie potentielle de plus de 0.2 eV) après une implantation de B à 3 keV (a) et de As à 2 keV (b), à 300 K, après une période de 10 ps. D'après Caturla *et al.*[10]

### 2.1.4.3 Énergie de l'ion incident

Le chapitre quatre traitera en partie de l'influence de l'énergie sur la formation de la phase amorphe. Nous rapportons ici ce qui est connu sur le sujet. L'énergie de l'ion influence peu la fluence nécessaire pour créer une couche amorphe. En effet, l'amorphi-

sation a lieu en fin de parcours lorsque les ions n'ont plus beaucoup d'énergie. L'énergie aura surtout une incidence sur la profondeur où la couche sera créée ainsi que sur son épaisseur. L'énergie totale déposée sera évidemment plus grande si on augmente l'énergie de l'ion implanté. Par contre, la concentration d'énergie stockée sous forme d'énergie potentielle restera sensiblement la même. De plus, des observations expérimentales indiquent que les mécanismes de transfert d'énergie sont les mêmes entre 20 et 180 keV [13]. Ceci sera discuté plus tard dans ce chapitre lorsque nous comparerons des ions de quelques MeV avec des ions de quelques dizaines de keV (section 2.3.1.3). Un effet observable peut être lié au fait que des ions de basse énergie créent des défauts plus proches de la surface et peuvent donc interagir plus facilement avec celle-ci.

#### 2.1.4.4 Température

L'augmentation de la température favorise le recuit dynamique et par le fait même, fait augmenter la fluence critique. Pour des ions légers, cet effet est plus important. Par exemple, pour le bore implanté dans du Si à 100 K, la fluence critique est de  $10 \text{ ion/nm}^2$  ; à 300 K, la fluence critique est de  $800 \text{ ion/nm}^2$ , tandis qu'à plus de 400 K, on n'observe plus l'amorphisation du silicium [41]. Cet effet peut être jumelé au flux d'ions qui frappe l'échantillon, car des flux intenses peuvent faire varier la température de l'échantillon.

#### 2.1.4.5 Flux d'ions

La figure 2.3 montre la dépendance en température de la fluence critique d'amorphisation à différents flux lors d'une self-implantation de Si. La présence de a-Si est déterminée *in situ* par réflectométrie et confirmée par RBS. À basse température, le courant ne change pas la fluence critique, mais ce n'est pas le cas à plus haute température. À haut courant, l'intervalle de temps qui sépare le bombardement d'une même zone est plus court et le recuit dynamique a moins de temps pour se produire avant l'arrivée de nouveaux défauts. Ceci favorise donc l'accumulation de défauts aux dépens du processus

de recuit dynamique. À basse température, le recuit dynamique étant faible, le courant n'a pas d'influence.

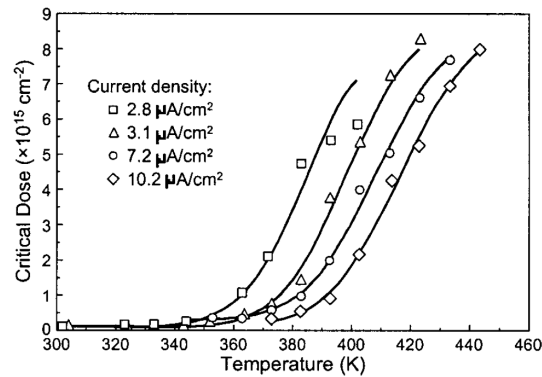


Figure 2.3 – Fluence nécessaire pour amorphiser une couche de Si avec des ions de Si de 80keV en fonction de la température pour plusieurs flux déterminée par réflectométrie et par RBS. D'après Goldberg *et al.*[23]

## 2.2 Modèles d'amorphisation

Comme nous venons de voir, l'accumulation de défauts est un phénomène complexe qui dépend de plusieurs paramètres dont l'influence sur l'accumulation de défauts est difficilement quantifiable. Nous savons qu'à partir d'une certaine fluence les défauts créés dans le matériau implanté amorphise ce dernier. Il existe plusieurs types de modèles qui tentent d'expliquer la transition c-a. Aucun d'entre eux n'explique à lui seul toutes les observations expérimentales réalisées à ce jour. La plupart des modèles contiennent des paramètres ajustables dont le sens physique est discutable ce qui réduit leur pouvoir prédictif. Nous passerons en revue, dans cette section, quelques modèles et nous verrons qu'ils ne sont pas nécessairement exclusif.

### 2.2.1 Le modèle de la concentration d'énergie critique

Selon ce modèle, l'amorphisation d'un cristal est obtenue lorsque la concentration d'énergie emmagasinée dans les défauts est suffisante pour qu'il y ait germination de la

phase amorphe. L'amorphisation a lieu lorsque la concentration d'énergie est supérieure à une certaine valeur critique autour de  $6 \times 10^{23} \text{ eV/cm}^3$  [47] [14]. Il est donc possible de prédire l'épaisseur et la profondeur de la couche amorphe en fonction de la fluence en calculant l'énergie déposée dans le matériau en fonction de la profondeur pour chaque ion. Une variante de ce modèle est de considérer la concentration de défauts. Dans ce cas, la concentration critique varie entre 18 et 28 pourcents atomiques selon le type de défauts [35].

C'est un modèle qui fonctionne surtout lorsque les paramètres d'implantation sont tels que le recuit dynamique a un effet négligeable. La difficulté est de déterminer quelle fraction de l'énergie déposée ou de défauts créés restera sous forme de défauts jusqu'au moment où le seuil critique sera atteint. Ainsi à la température de la pièce, la concentration d'énergie nécessaire pour amorphiser varie entre  $2.5 \times 10^{23} \text{ eV/cm}^3$  pour des ions lourds comme l'arsénique et  $50 \times 10^{23} \text{ eV/cm}^3$  pour des ions légers comme le bore[47]. Cette variation d'un facteur 20 est pour le moins étonnante puisqu'on s'attend à ce que la concentration d'énergie critique soit une caractéristique fondamentale de l'échantillon. Ceci s'explique par le fait que les ions légers génèrent des défauts moins stables, ce qui diminue la fraction d'énergie déposée qui résiste au recuit dynamique par rapport aux défauts générés par des ions lourds. Le même phénomène est observable lorsqu'on varie le flux d'ions ou la température de l'échantillon. À moins d'être en mesure de considérer le recuit dynamique, le modèle perd son pouvoir prédictif. Certains modèles tiennent compte du recuit dynamique en ajoutant un processus de diffusion de lacune dont l'énergie d'activation est ajustée de façon à ce que le modèle reproduise les données expérimentales [14] [8]. Fait à noter, ces modèles ne tiennent pas compte de l'influence du flux d'ions.

### 2.2.2 Le modèle du chevauchement de traces amorphes

Dans ce modèle proposé par Gibbons[21], on considère que le passage d'un ion amorphise une région cylindrique de rayon  $R_0$  sur son passage. On tient compte du fait qu'une partie des défauts éloignés du centre peut s'évaporer sous forme de défauts ponctuels, mais qu'une partie de rayon  $R_0 - \delta R$  reste stable. Le rayon initial dépend de la perte d'énergie par unité de longueur, tandis que la réduction du rayon original dépend du processus de recuit dynamique, et donc de la température, de la masse de l'ion implanté et du flux d'ions. De plus, le modèle utilise le paramètre  $n$  qui représente le nombre de chevauchement nécessaire afin de créer une trace amorphe stable. Le paramètre  $n$  est généralement 0 pour les ions lourds comme l'étain et croît pour les ions légers comme le carbone pour lequel  $n = 13$ . Il est possible de montrer analytiquement que la surface endommagée dans le sens perpendiculaire au faisceau est égale à :

$$A_A = A_0 \left( 1 - \left( \sum_0^n \frac{(A_i \Phi)^n}{k!} e^{A_i \Phi} \right) \right) \quad (2.1)$$

où  $A_0$  est la surface totale balayée par le faisceau,  $A_i$  la surface endommagée produite par le passage d'un ion et  $\Phi$  la fluence implantée. La figure 2.4 montre la fraction du volume amorphisé en fonction de la fluence ou *dose* selon des mesures de réflexion de lumière infrarouge et de TEM vue en coupe. La figure montre que cette relation permet de reproduire les courbes expérimentales [66]. Cependant, il n'existe pas à ce jour de relation basée sur des principes physiques entre les paramètres d'implantation et les quantités du modèle  $R_0$ ,  $\delta R$  et  $n$ . Certains auteurs pensent que le modèle hétérogène s'applique aux ions lourds et que le modèle homogène s'applique aux ions légers [14]. Pour un ion lourd comme le xénon, des traces hautement désordonnées ont été observées par TEM[15]. Nous discuterons de ces résultats dans la section 2.3.3



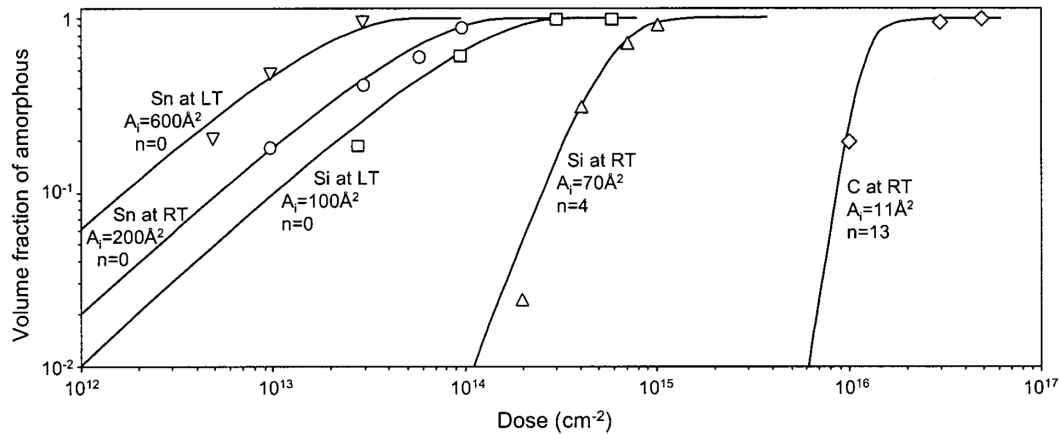


Figure 2.4 – Mesures et courbes ajustées de la fraction de volume amorphe, mesurée par réflexion de lumière IR et TEM, en fonction de la fluence pour des ions de différentes masses. Les courbes ajustées sont obtenues en utilisant le modèle de chevauchement de traces amorphes. D’après Wang *et al.*[66]

### 2.2.3 Modèle des paires IV

Ce modèle fait partie d’une famille plus large de modèles qui traitent de l’accumulation de défauts et de l’amorphisation du matériau en ne considérant qu’un seul défaut particulier ???. Dans cette section, nous discuterons uniquement du modèle qui considère les paires lacune-interstitiel (paires IV) comme défaut de base car il fera l’objet d’une discussion plus approfondie au chapitre 4. Le défaut, schématisé à la figure 2.5, est obtenu en échangeant le lien  $A - B'$  pour le lien  $A - B$  et le lien  $A' - B$  pour le lien  $A' - B'$  ce qui génère deux interstitiels et deux lacunes d’où le nom paire lacune-interstitiel.

Selon des calculs de MD, la barrière d’énergie à franchir pour annihiler ce défaut est de 0.46 eV ce qui est équivalent à un temps de vie à la température de la pièce de  $3 \mu s$  [38]. Il est donc étonnant, à première vue, de considérer ce défaut afin de représenter leur accumulation. Cependant, selon une étude basée sur la MD réalisée par Marqués *et al.*, l’énergie d’activation varie selon le nombre de paires IV présent à proximité. Le graphique d’Arrhenius présenté à la figure 2.6 montre que l’énergie d’activation du processus d’annihilation est fonction de la configuration spatiale des défauts. Pour un dé-

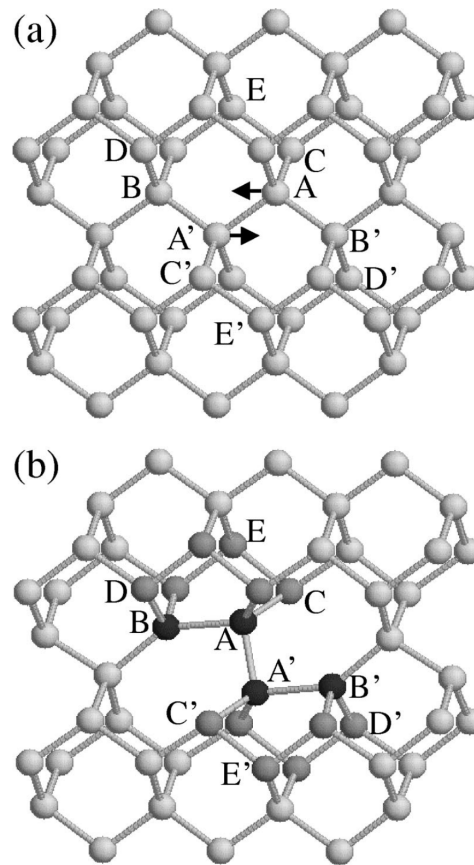


Figure 2.5 – (a) Schéma représentant la structure cristalline du silicium (b) Schéma représentant une paire IV D'après Marqués *et al.*[38]

faut qui réside à l'interface entre une région défectueuse et une région cristalline l'énergie d'activation est de 2.44 eV, ce qui est proche de la valeur mesurée expérimentalement. La relation entre le nombre de voisins défectueux et l'énergie d'activation (en eV) est donnée par l'équation suivante :

$$E(n) = 0.6 + 0.2n + 0.0012n^3 \quad (2.2)$$

avec

$$E(0) = 0.43\text{eV} \quad (2.3)$$

où  $n$  est la coordination du défaut considéré[37]. Ce nombre varie entre 0 pour une paire IV isolée et 12 pour une paire complètement entourée de paires IV. Les auteurs montrent qu'il est possible de modéliser certaines mesures liées à l'accumulation de défauts, l'amorphisation et la recristallisation en considérant uniquement des paires IV. Notons qu'environ 20 ans plus tôt, Wooten, Winer et Weaire [68] avaient développé un algorithme (modèle WWW) basé exactement sur ce genre de mécanisme pour générer un réseau de a-Si. Valiquette *et al.* ont également démontré qu'il s'agissait du mécanisme dominant lors de la relaxation du a-Si [63].

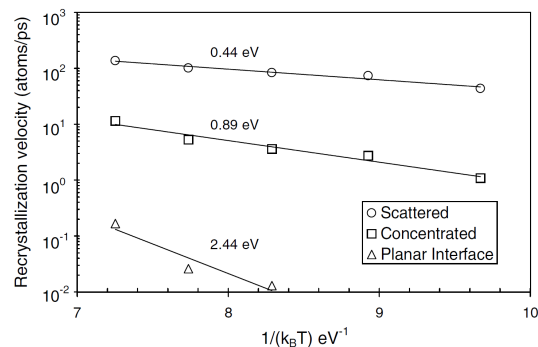


Figure 2.6 – Graphique d'Arrhenius de la vitesse de recristallisation pour différentes configurations de paires IV selon des simulations de MD. D'après Marqués *et al.*[37]

La création de défauts est modélisée en utilisant un algorithme basé sur la BCA afin de connaître la position des paires IV générées par le passage d'un ion dans l'échantillon. Les ions sont implantés à un flux qui correspond avec l'expérience et chaque défaut généré peut être annihilé en fonction de son énergie d'activation et de la température. Ainsi, le modèle tient compte du recuit dynamique.

La figure 2.7 montre un graphique qui compare les prédictions du modèle à des mesures RBS effectuées par Schultz *et al.* [57] de l'accumulation de défauts en fonction de

la température de l'échantillon à une fluence de  $10 \text{ ion/nm}^2$ . Chaque courbe représente des implantations réalisées à un flux différent. On voit que le modèle représente qualitativement l'accumulation de défauts et l'effet accentué du recuit dynamique quand le flux d'ions est moins élevée.

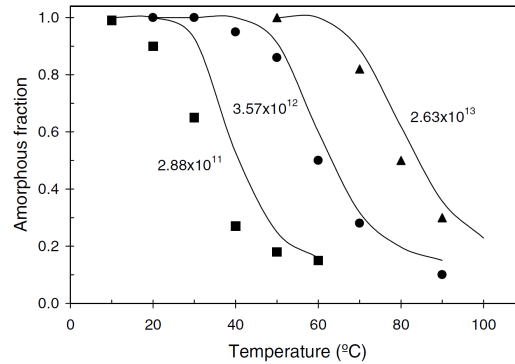


Figure 2.7 – Graphique de la fraction amorphe de l'échantillon vs la température d'implantation pour une fluence de  $10 \text{ ion/nm}^2$  à différent flux. Les prédictions du modèle sont représentées par des points et les mesures de RBS [57] par des courbes. D'après Marqués *et al.*[37]

## 2.3 Expériences de calorimétrie réalisées sur le silicium amorphe

Dans cette section, nous aborderons la question de la relaxation du silicium amorphe d'un point de vue thermique. Nous discuterons de quelques résultats obtenus par différentes techniques de calorimétrie afin de les comparer avec d'autres résultats obtenus sur du poly-Si et du c-Si.

### 2.3.1 La relaxation du silicium amorphe

La relaxation du a-Si est un processus qui fait intervenir plusieurs atomes de l'échantillon et qui se traduit par une réorganisation à différentes échelles, bien que majoritairement à petite échelle. La réorganisation se traduit notamment par une réduction de la distorsion moyenne des angles de liaison. On induit la relaxation du a-Si en chauffant

l'échantillon de manière à donner l'énergie d'activation nécessaire au système pour se réorganiser. En se relaxant, le a-Si dégage de la chaleur puisque le système atteint un état de plus basse énergie. Une manière d'étudier la relaxation est donc de mesurer la chaleur relâchée par le système.

### 2.3.1.1 Calorimétrie

Des expériences de calorimétrie différentielle isotherme (DIC) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées par Roorda *et al.* [52]. Dans cette expérience, on amorphise du c-Si à l'aide d'un faisceau de  $\text{Si}^+$  à des énergies de 0,5, 1 et 2 MeV et avec une fluence de  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, à une température d'environ 77 K. Discutons d'abord des résultats de DIC. Dans une telle expérience, une référence de c-Si et un échantillon de silicium amorphisé sont maintenus à la même température pendant qu'on mesure la différence de puissance nécessaire pour garder les échantillons à cette température. La puissance requise pour maintenir l'échantillon amorphisé à une température donnée est moindre à cause du relâchement de chaleur généré par le processus de relaxation. On voit à la Figure 2.8 la puissance relâchée en fonction du temps durant la montée en température à 40 K/s (à gauche des lignes en pointillés) et durant l'isotherme (à droite). La partie isotherme nous informe sur le type de cinétique qui gouverne le processus. Tentons d'analyser les mesures obtenues à l'aide des modèles suivants.

Le premier modèle suppose que la réaction suit une dynamique unimoléculaire, c'est-à-dire que le taux de variation de la concentration de défauts est proportionnel à la concentration restante :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-n}{\tau} \quad (2.4)$$

où  $n$  est la concentration de défauts ou structures non-relaxées et  $\tau$  est le temps caracté-

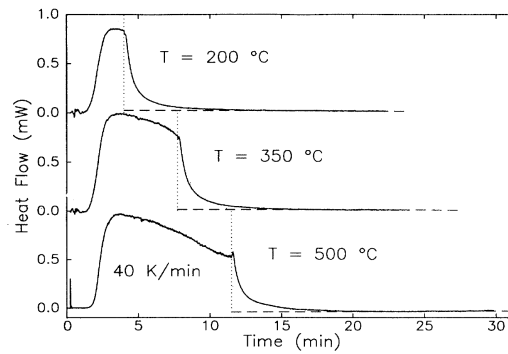


Figure 2.8 – Puissance relâchée en fonction du temps en mode DSC (à gauche des pointillés) et en mode DIC (à droite des pointillés). Mesure effectuée après amorphisation d'un échantillon de silicium par une série de trois implantations de silicium à des énergies de 0.5, 1 et 2 MeV. Chaque implantation est effectuée à 77 K et atteint une fluence de 50 ion/nm<sup>2</sup>. D'après Roorda *et al.*[52]

ristique de la réaction lié à l'énergie d'activation. Ceci implique que :

$$n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.5)$$

où  $n_0$  est la concentration initiale de défauts. En supposant que chaque défaut relâche la même quantité de chaleur  $h_0$ , on obtient :

$$P = n_0 h_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.6)$$

Ce modèle fonctionne bien, mais seulement après un certain temps. En effet, la figure 2.9 montre soit que d'autres défauts ou processus contribuent au relâchement de chaleur au début de la réaction, soit que la réaction n'est tout simplement pas de premier ordre. Les temps de réaction  $\tau$  trouvés sont respectivement de :  $113 \pm 11$ ,  $107 \pm 11$  et  $115 \pm 12$  secondes à des températures de 200, 350 et 500 °C. Étant donné que le temps caractéristique ne varie pas exponentiellement en fonction de la température, on déduit qu'il y a

une collection de processus ayant un spectre étendu d'énergie d'activation.

Le deuxième modèle suppose que le recuit des défauts suit une dynamique bimoléculaire, c'est-à-dire que chaque défaut doit réagir avec un autre défaut pour qu'il y ait relâchement de chaleur. La concentration suit donc l'équation :

$$\frac{dn_{1,2}}{dt} = -kn_1n_2 \quad (2.7)$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les concentrations du premier et deuxième type de défaut. Dans le cas où la concentration de défauts est la même pour les deux types de défauts, ou s'il s'agit d'un défaut réagissant avec lui-même, on décrit la situation à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = -kn^2 \quad (2.8)$$

On trouve la solution de cette dernière équation.

$$n = \frac{1}{kt + C} \quad (2.9)$$

où  $C$  est une constante d'intégration qu'on détermine en posant  $n = n_0$  pour  $t = 0$ . Ceci implique que  $C = 1/n_0$ . On remplace  $n$  dans l'équation .

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-kn_0^2}{(1 + kn_0t)^2} \quad (2.10)$$

En posant  $k = 1/n_0\tau$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation, on trouve :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-n_0/\tau}{(1+t/\tau)^2} \quad (2.11)$$

Finalement, en supposant que la quantité de chaleur relâchée est constante pour chaque interaction on trouve la puissance relâchée :

$$P = \frac{hn_0/\tau}{(1+t/\tau)^2} \quad (2.12)$$

La figure 2.9 nous montre trois courbes de puissance relâchée pour trois températures de relaxation différentes. On voit que la dynamique bimoléculaire représente les mesures sur une plage de temps beaucoup plus grande que le modèle unimoléculaire qui n'est pas montré sur le graphique, mais qui aurait été représenté par une droite. Les temps de réaction  $\tau$  trouvés sont respectivement de 74, 73 et 95 secondes à des températures de 200, 350 et 500 °C.

Une troisième façon d'analyser les résultats est de considérer un ensemble de processus du premier ordre, mais avec un spectre continu d'énergies d'activation. On voit, à la figure 2.10, que le spectre d'énergies d'activation est centré en 1.35, 1.8 et 2.2 eV pour des isothermes réalisés à 200, 350 et 500 °C. On observe que les isothermes à basses températures activent des processus ayant une énergie d'activation plus basse. Rappelons au lecteur que chaque mesure en mode isotherme est précédée d'un balayage en température à un taux de 40 K/min. Cela implique qu'à 500 °C, les processus dont l'énergie d'activation est plus basse se sont déjà produits. Les valeurs d'énergies d'activation trouvées sont plus petites que celles associées à la recristallisation qui est de 2.7 eV.

Examinons maintenant les mesures obtenues par DSC. Cette fois, on mesure la différence de puissance nécessaire pour maintenir le taux de chauffage de l'échantillon



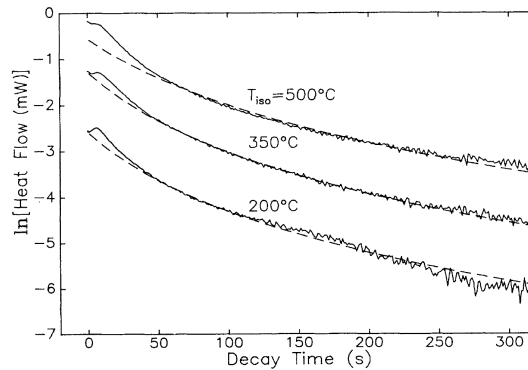


Figure 2.9 – Logarithme de la puissance relâchée en fonction du temps en mode isotherme. Les courbes ont été décalées de façon à être plus claires. Les courbes en trait plein représentent les mesures et celles en pointillées les simulations, et ce en supposant un processus bimoléculaire. Mesure effectuée après amorphisation d'un échantillon de silicium par une série de trois implantations de silicium à des énergies de 0.5, 1 et 2 MeV. Chaque implantation est effectuée à 77 K et atteint une fluence de 50 ion/nm<sup>2</sup>. D'après Roorda *et al.*[52]

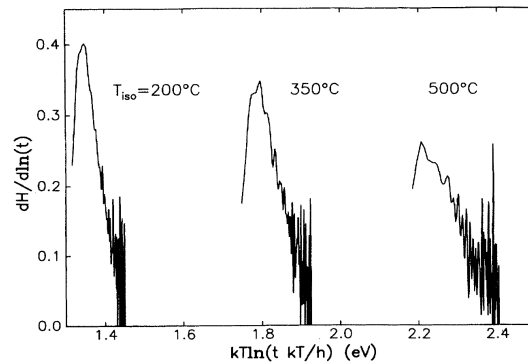


Figure 2.10 – Spectre d'énergies d'activation obtenu à partir des données recueillies par DSC présentées à la figure 2.8. Mesure effectuée après amorphisation d'un échantillon de silicium par une série de trois implantations de silicium à des énergies de 0.5, 1 et 2 MeV. Chaque implantation est effectuée à 77 K et atteint une fluence de 50 ion/nm<sup>2</sup>. D'après Roorda *et al.*[52]

(échantillon implanté) et de la référence (échantillon non implanté) constants et égaux. Des mesures de DSC ont aussi été présentées dans le même article de Roorda *et al.* [52]. Cette expérience traite des échantillons qui ont subi la même implantation, mais

qui ont été préalablement recuits sous vide à température  $T_a$ . On voit à la figure 2.11 plusieurs courbes de relâchement de chaleur en fonction de la température. On observe, entre autres, un pic de recristallisation autour de 700 °C. Nous reviendrons sur ce pic dans la section suivante. On remarque également que le relâchement de chaleur est nul (inférieur au seuil de détection de l'appareil) pour des températures inférieures à  $T_a + 50$  °C. Ceci indique que d'un point de vue thermique, le a-Si relaxé se comporte comme le c-Si. Une autre observation intéressante est que le relâchement de chaleur est plutôt plat. Ceci confirme les mesures de DIC qui suggéraient une distribution uniforme d'énergies d'activation des processus.

### 2.3.1.2 Interprétation d'un relâchement uniforme de chaleur

Le relâchement de chaleur uniforme mesuré lors de la relaxation du silicium amorphe a été interprété par Karmouch *et al.* comme un indice que l'énergie d'activation d'un processus n'est pas corrélée à la chaleur relâchée [27]. On peut voir ceci comme la conséquence d'un processus complexe impliquant plusieurs atomes et dont l'activation dépend d'un événement déclencheur qui peut être plus ou moins facile à déclencher. Par analogie, on peut imaginer un tas de sable dans lequel survient des avalanches. L'effort nécessaire pour mettre en mouvement un grain de sable n'est pas corrélé à la grandeur de l'avalanche qui pourrait en découler. Ainsi des événements activés à n'importe quelle température donneront lieu à des relâchements de chaleur divers, mais possédant une valeur moyenne constante, ce qui engendrerait un relâchement de chaleur constant en fonction de la température.

On pourrait bien sûr imaginer des courbes constantes dans lesquelles l'énergie d'activation serait corrélée à la chaleur dégagée. En supposant une relation arbitraire  $f$  entre l'énergie d'activation et l'énergie dégagée par un processus,

$$\Delta H_{parproces.} \propto f(E_{activ.}) \quad (2.13)$$

en supposant également que le nombre de processus et l'énergie dégagée par processus soient inversement reliés :

$$N \propto f^{-1}(E_{activ.}) \quad (2.14)$$

de façon à maintenir le produit constant entre le nombre de processus qui sont activés à une température donnée et l'énergie relâchée par processus pour toute la gamme d'énergies d'activation balayée :

$$Chaleur = N \times \Delta H_{parproces.} \propto f^{-1}(E_{activ.}) * f(E_{activ.}) = constante \quad (2.15)$$

Une double corrélation serait fortuite et la complexité du phénomène est certainement suffisante pour considérer plutôt une non-corrélation entre énergie d'activation et énergie relâchée[27]. Cette conclusion est cohérente avec les observations de Donnelly *et al.* (voir section 2.3.3).

De plus, cette interprétation est cohérente avec l'observation réalisée d'un point de vue théorique par Kallel *et al.*[26]. À l'aide de la technique d'activation-relaxation (ART)[36], les auteurs étudient le panorama énergétique en fonction des différentes configurations atomiques à différent stade de relaxation d'une cellule de silicium amorphe de 4000 atomes. Les auteurs concluent qu'il n'y pas de corrélation entre l'énergie d'activation et l'état de la barrière inverse d'un processus. La différence entre la distribution de l'énergie d'activation et de l'énergie d'asymétrie ( $\Delta H$ ) étant petite, cela constitue à

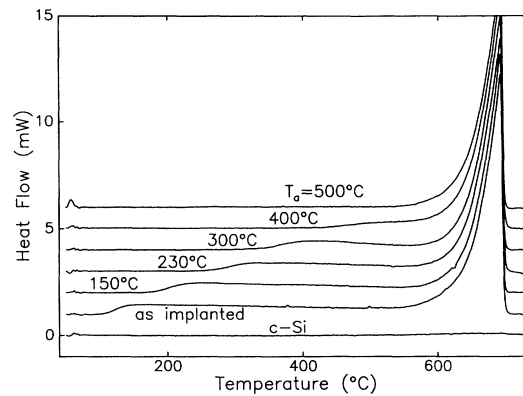


Figure 2.11 – Courbes de puissance relâchée en fonction de la température pour des échantillons chauffés sous vide à température  $T_a$ . Les courbes ont été décalées à des fins de clarté. D’après Roorda *et al.*[52]

peu de chose près, la conclusion de Karmouch *et al.*

### 2.3.1.3 Nanocalorimétrie

Les expériences de Roorda décrites plus haut ont été réalisées sur des échantillons de c-Si de  $300\text{ }\mu\text{m}$  d’épaisseur et bombardés par des ions de silicium ayant des énergies de l’ordre du MeV à haute fluence ( $10\text{ ions/nm}^2$ ). Les paramètres expérimentaux ont été choisis ainsi pour stocker une quantité d’énergie mesurable par DSC. Cependant, ces paramètres sont quelque peu éloignés de la réalité technologique d’aujourd’hui dans l’industrie des semi-conducteurs. Afin de créer des dispositifs de quelques dizaines de nanomètres, l’énergie des ions incidents est généralement de l’ordre de quelques keV. Outre l’aspect technologique, il est aussi intéressant d’observer le mécanisme de création de dommage à des énergies plus basses et à des fluences telles qu’il n’y a pratiquement pas de chevauchement des cascades ( $10^{-3}\text{ ions/nm}^2$ ). Une analyse d’un point de vue thermique est souhaitable si on veut comparer les résultats. Il existe une technique assez sensible pour mesurer les quantités de chaleur dégagées dans ce type d’expérience : la nanocalorimétrie. Cette technique a été utilisée par notre groupe dans ces conditions expérimentales [27] et est l’objet central du projet de doctorat présenté dans cette thèse.

La technique étant décrite au chapitre suivant, nous suggérons au lecteur d'y faire un petit saut afin de mieux comprendre certains détails qui vont suivre. Disons pour l'instant qu'il s'agit de mesures de type DSC, mais réalisées *in situ* sur des couches minces de silicium à des taux de chauffage variant entre  $10^4$  et  $10^6$  K/s.

Des expériences de nanocalorimétrie ont été effectuées sur des couches de 150 nm de a-Si déposées par pulvérisation plasma et implantées avec du silicium de 30 keV à des fluences allant de 0.001 à 4 Si/nm<sup>2</sup> [39]. À cette énergie, l'ion s'immobilise à l'intérieur de la couche de a-Si déposée. Ces expériences ont été effectuées *in situ* de façon à pouvoir observer la relaxation à partir de températures sous la température de la pièce. Ceci est pratiquement impossible en utilisant la DSC étant donné qu'il s'agit d'une mesure *ex situ*, ce qui implique que l'échantillon doit récupérer la température de la pièce entre l'étape d'implantation et celle où on effectue la mesure. Ceci engendre une relaxation jusqu'à la température de la pièce.

La figure 2.12 nous montre des courbes de chaleur relâchée en fonction de la température pour des implantations ayant eu lieu à deux températures différentes, soit 133K et 297K. Les courbes ont une forme semblable à celles obtenues par Roorda [52], c'est-à-dire des relâchements de chaleur uniformes. Ceci implique que le processus de libération d'énergie est similaire pour le a-Si implanté avec des ions ayant des énergies de l'ordre du MeV qu'avec des ions ayant des énergies de l'ordre de quelques dizaines de keV. Ceci confirme ce que nous avons énoncé plus haut : le dépôt d'énergie fait par un ion ayant une énergie entre 1 et 1000 keV a lieu via des cascades de plus basses énergies elles-mêmes induites par des reculs.

À la figure 2.12, les deux séries de courbes ont la même forme pour les deux températures d'implantation. Cependant, à fluence égale, l'amplitude du signal est plus élevée pour les températures d'implantation plus froides. Ceci s'explique par le fait qu'à plus basse température, le dommage généré est plus stable, car il y a moins de vibration thermique. Il est cependant intéressant de constater que l'augmentation s'applique à toutes

les températures donc à toutes les énergies d'activation. On voit aussi que, bien que la fluence implantée augmente de façon exponentielle d'une courbe à l'autre, l'amplitude du signal semble plafonner.

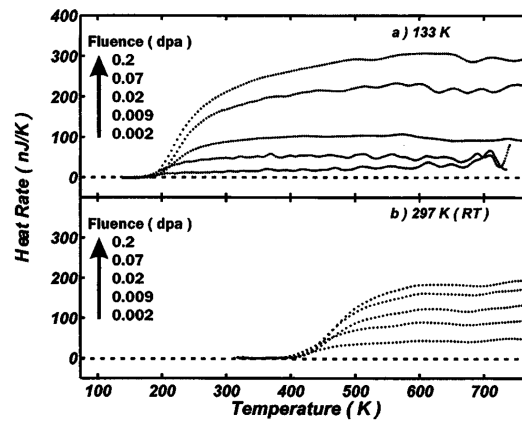


Figure 2.12 – Courbes de chaleur relâchée en fonction de la température à différentes températures d'implantation à (a) 133 K et (b) à 297 K. Mesure effectuée après implantation d'un échantillon de silicium avec un faisceau de silicium à une énergie de 30 keV. D'après Mercure *et al.*[39]

Au lieu de regarder le relâchement de chaleur à deux températures pour plusieurs fluences, on peut observer deux fluences, mais à plusieurs températures d'implantation. La fluence la plus élevée correspond à la fluence de saturation à 133 et 297 K. La fluence la moins élevée est simplement choisie pour être significativement plus basse que la fluence de saturation. On remarque, à la figure 2.13, que l'écart entre la température d'implantation et la température à partir de laquelle une quantité significative de chaleur est relâchée diminue avec la température. On explique ceci par le fait qu'entre l'implantation et l'expérience de nanocalorimétrie, l'échantillon a le temps de recuire. Le recuit dynamique à haute température couvre un plus large spectre d'énergies d'activation pour une même durée. Il faut donc monter à une température plus haute pour commencer à observer un relâchement de chaleur. Cet effet peut être simulé (figure 2.14) en supposant un recuit isotherme suivant une dynamique de 2e ordre, et ce, durant 30 s à la température

d'implantation.

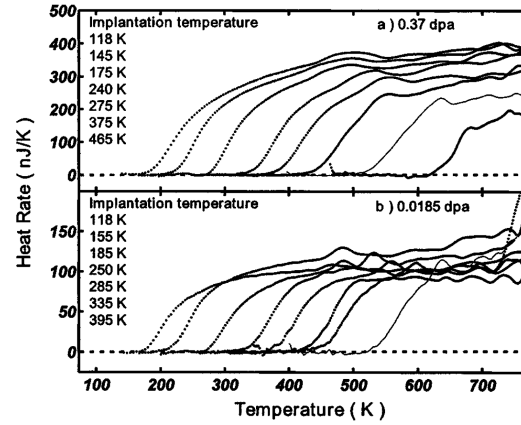


Figure 2.13 – Courbes montrant la chaleur relâchée pour différentes températures d'implantation et pour deux fluences. Mesure effectuée après implantation d'un échantillon de silicium avec un faisceau de silicium à une énergie de 30 keV. D'après Mercure *et al.*[39]

On peut extrapoler l'effet discuté précédemment ainsi que l'effet de saturation de l'amplitude jusqu'à 0 K afin d'estimer l'énergie maximale qu'il est possible de stocker dans le silicium (Figure 2.14). On obtient 14,6 kJ/mol. Ceci représente une grande quantité d'énergie, comparable à celle de la recristallisation (13,7 kJ/mol [52]), un processus qui implique une réorganisation complète de tous les atomes.

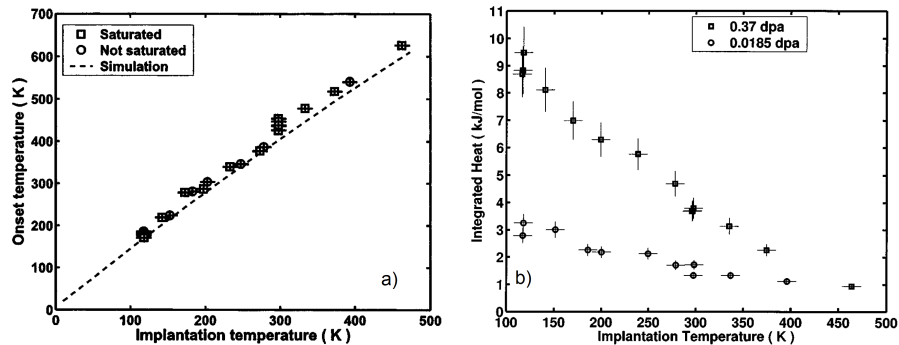


Figure 2.14 – a) température à partir de laquelle la chaleur est relâchée en fonction de la température d'implantation pour des échantillons saturés et non-saturés en défauts et b) Le relâchement de chaleur total. D'après Mercure *et al.*[39]

### 2.3.2 La recristallisation du silicium amorphe

À partir d'une certaine température (autour de 650 °C), on observe l'apparition, dans l'échantillon, de petits cristaux. En absence d'un germe cristallin permettant de guider la croissance, ces petits cristaux apparaissent spontanément, souvent autour d'impuretés et croissent dans diverses orientations. Ces cristaux atteignent une grandeur qui dépend du nombre de sites de nucléation. Le système reste alors bloqué dans un état dit poly-cristallin (poly-Si). Cependant, lorsqu'une couche de a-Si est située sur un substrat cristallin, la recristallisation débute à l'interface et s'étend à une certaine vitesse jusqu'à ce que toute la partie amorphe se convertisse en c-Si avec la même orientation que la couche de c-Si présente avant la recristallisation. On appelle ce phénomène la croissance épitaxiale en phase solide (SPEG). Ce phénomène engendre un dégagement de chaleur observable par calorimétrie. Comme nous l'avons déjà vu à la figure 2.11, le dégagement de chaleur a lieu dans un intervalle de température étroit. Cela indique que la recristallisation est un processus possédant une énergie d'activation bien précise. L'énergie d'activation a été calculée pour chacune des courbes montrées dans la figure 2.11. On trouve des valeurs proches pour chacune des courbes et la valeur moyenne est de 2.41 eV. Cette valeur est plus petite que celle généralement citée de 2.7 eV [54]. L'expérience de DSC a aussi permis de mesurer la chaleur impliquée dans le processus de recristallisation, soit  $13.7 \pm 0.3$  kJ/mol, valeur comparable à celle obtenue par Donovan *et al.* [16] soit  $13.4 \pm 0.7$  kJ/mol obtenue par DSC.

### 2.3.3 Traces amorphes

Le passage d'un ion suffisamment lourd et énergétique produit une trace amorphe ( $R_0 \simeq 2$  nm) observable au microscope électronique à transmission (TEM). En effectuant des mesures de TEM *in-situ*, il a été possible de mettre en évidence certaines anomalies dans le processus de recristallisation de ces traces amorphes. L'expérience réalisée par



Donnelly et ses collaborateurs [15] consiste à implanter du Si avec des ions de Xe à 200 keV à une fluence de  $1,25 \times 10^{-2}$  ions  $\text{nm}^{-2}$ . Après l'implantation réalisée à 40 °C, on effectue une série de recuits isochrones : l'échantillon est chauffé en 1-2 min. à la température désirée durant 10 minutes et refroidi par la suite afin de prendre un cliché à l'aide du TEM. Le même échantillon est à nouveau chauffé à une température plus haute et les mêmes étapes sont répétées. 400 zones ont été suivies durant les multiples étapes de recuit. On voit à la figure 2.15 le nombre de traces amorphes encore existantes après chacun des recuits. Les pointillés, représentent le nombre de traces qu'il devrait rester si la recristallisation se faisait de la même façon qu'un plan de a-Si sur un substrat de c-Si, c'est-à-dire avec une énergie d'activation de 2.7 eV. Ce graphique montre en fait que ce processus n'a pas une énergie d'activation bien définie.

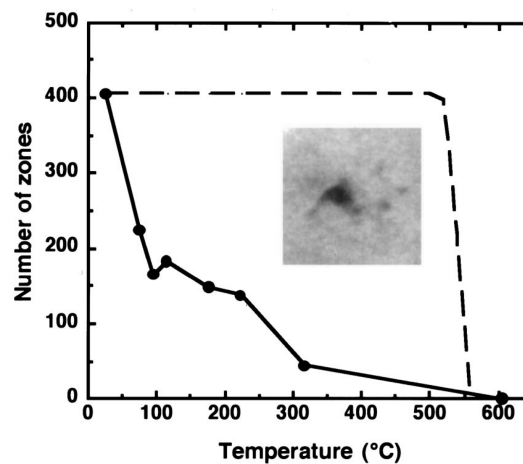


Figure 2.15 – Suivi du nombre de traces amorphes restant en fonction de la température après une implantation de Xe à 200 keV à une fluence de  $1,25 \times 10^{-2}$  ion/ $\text{nm}^2$ . D'après Donnelly *et al.*[15]

De plus, on voit à la figure 2.16 que trois zones amorphes ayant la même taille apparente au TEM se recristallisent à des températures différentes. Une étude a été réalisée sur un grand nombre de traces (plus de 400) ayant le même rayon effectif et aucune ou très peu de corrélations ont été trouvées entre la température de recristallisation et la taille. Ceci implique donc que le recuit dépend du détail (non visible au TEM) de

l'interface entre la zone amorphe et cristalline. Ces conclusions contredisent en partie des travaux effectués par Caturla *et al.* en utilisant des simulations basées sur la MD[10] dans lesquels les auteurs ont trouvé que l'énergie d'activation de la recristallisation d'une trace amorphe croît avec sa taille. Cette contradiction n'est toujours pas expliquée. Soulignons cependant que le phénomène est observé sur des traces de longueurs et de diamètres relativement plus importants que les structures simulées. Les zones amorphes produites par implantation d'ions ou de reculs primaires de quelques keV dans le Si n'ont que quelques dizaines d'atomes de grosseur. Néanmoins, les conclusions qui s'appliquent aux traces amorphes sont en grandes parties compatibles avec les conclusions tirées des simulations de la dynamique des traces amorphes par MD [42].

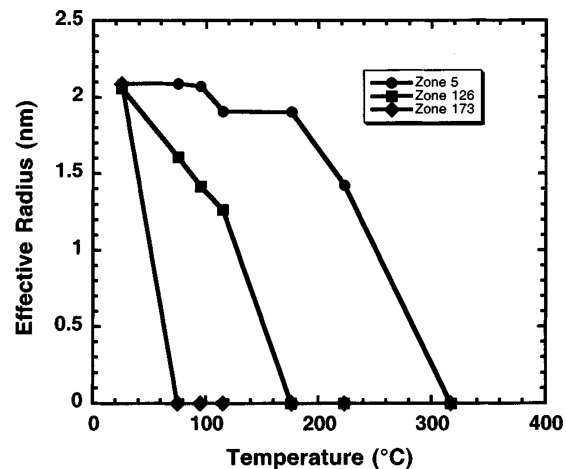


Figure 2.16 – Suivi de la recristallisation de trois traces ayant le même rayon effectif en fonction de la température après une implantation de Xe à 200 keV à une fluence de  $1,25 \times 10^{-2}$  ion/nm<sup>2</sup>. D'après Donnelly *et al.*[15]

La figure 2.17 nous montre l'évolution d'une trace amorphe à température constante (302-308 °C). Les images sont prises à un taux de 30 clichés par seconde. On voit clairement que le recuit s'effectue en deux étapes (A et B). Le changement de grosseur se produit dans un temps de l'ordre de la seconde tandis que le plateau entre les changements brusques dure pratiquement une minute. Ceci peut également s'expliquer par

des irrégularités de l'interface à l'échelle atomique, invisibles au TEM, qui génèrent des événements spontanés de recristallisation par morceau. Un phénomène reste inexplicable à ce jour, on observe à la figure 2.17 autour de 30 s que la taille de la trace amorphe augmente de façon significative. Une explication possible est que les zones endommagées peuvent grossir en absorbant des défauts provenant de son environnement. Une autre explication est qu'en relaxant la trace occupe plus d'espace.

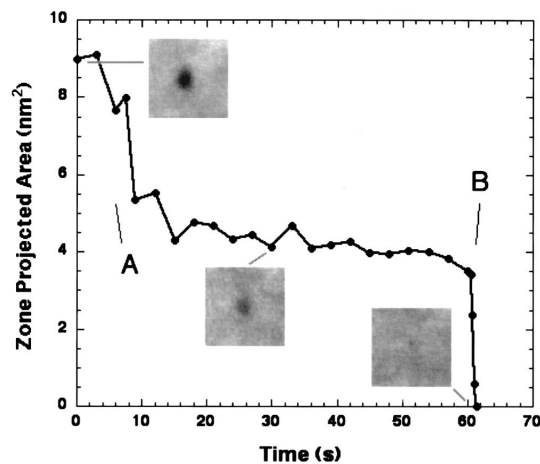


Figure 2.17 – Suivi de la recristallisation d'une trace amorphe en fonction du temps en passant de 302 à 308 °C. Les traces amorphes ont été créées par des ions de Xe à 200 keV à une fluence de  $1,25 \times 10^{-2}$  ion/nm<sup>2</sup>. D'après Donnelly *et al.*[15]

## 2.4 Recuit du poly-Si

Dans cette section, nous présenterons des résultats obtenus lors du recuit d'une couche mince (140 nm) de poly-Si dont la taille moyenne des grains est d'environ 75 nm. L'outil principal de ces expériences est la nanocalorimétrie discutée en détail au chapitre 3. Nous présentons à la figure 2.18 les résultats de nanocalorimétrie pour plusieurs types d'ions[27]. On remarque trois caractéristiques sur les courbes obtenues : premièrement, aucun pic associable à un processus particulier n'est observable ; deuxièmement, elles tendent à s'aplatir à haute température ; troisièmement, leur amplitude croît à un taux

sous-linéaire et tend à saturer pour des fluences d'environ 4 ions/nm<sup>2</sup>.

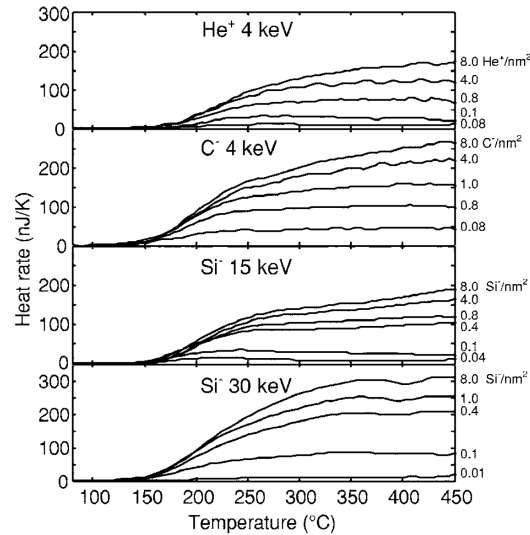


Figure 2.18 – Courbes de nanocalorimétrie pour plusieurs ions chacun à une énergie différente pour plusieurs fluences. D'après Karmouch *et al.*[27]

Ces courbes ont donc les mêmes caractéristiques que celles obtenues en observant la relaxation du a-Si. Il est donc raisonnable de penser que le dégagement de chaleur est dû à des mécanismes semblables. Cependant, nous sommes loin d'avoir amorphisé notre matériau. Un tel relâchement de chaleur s'explique en considérant que la chaleur vient de la relaxation et de la recristallisation de petites poches amorphes du même type que celles simulées par MD [42] [10]. La chaleur relâchée serait donc causée par la superposition de deux phénomènes. La relaxation des poches amorphes et leur recristallisation. La recristallisation est aussi un processus dont l'énergie d'activation n'est pas corrélée avec le dégagement de chaleur. En effet, en supposant que le volume d'une trace (comme celle observée par Donnelly *et al.*) amorphe est relié à la chaleur dégagée par cette dernière lors de sa recristallisation et en appliquant les conclusions tirées[15] qui affirme qu'il n'y a pas de relation entre l'énergie d'activation et la taille d'une poche amorphe, on peut conclure qu'il n'y a pas de relation entre la chaleur dégagée et l'énergie d'activation. De

plus, nous savons que la relaxation du a-Si donne un relâchement de chaleur constant en fonction de la température [52],[39]. On peut donc déduire que si le signal mesuré est constant, la partie du signal causée par la recristallisation est constante et par conséquent qu'il n'y a pas de corrélation entre l'énergie d'activation et l'énergie dégagée pour une étape de recristallisation.

Malgré le fait que la chaleur dégagée par le poly-Si est due à la somme de deux phénomènes, l'amplitude du signal est plus faible pour le poly-Si que pour le a-Si (figure 2.19). Nous expliquons ceci par le fait qu'une série de défauts est plus susceptible de s'annihiler avant la mesure dans un environnement cristallin. Autrement dit, le recuit dynamique est plus efficace dans un cristal, car les défauts y sont moins stables.

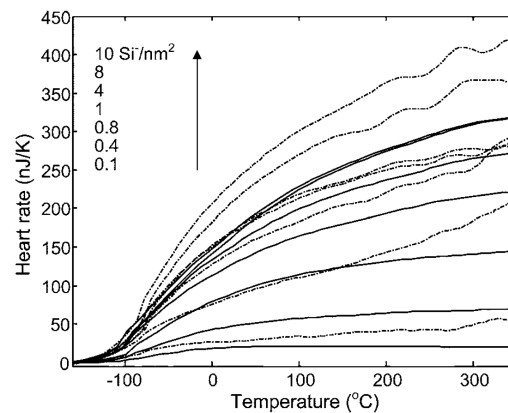


Figure 2.19 – Chaleur dégagée par du a-Si (en pointillé) et par du poly-Si (ligne pleine). D'après Karmouch *et al.*[27]

Un autre argument en faveur de petites zones fortement endommagées vient de mesures de RBS en mode canalisation. La canalisation consiste à mesurer le taux de rétro-diffusion d'ions incidents alors que le faisceau est aligné suivant un axe du cristal. En calculant l'aire sous la courbe, il est possible d'estimer le nombre d'atomes déplacés. Cette mesure nous permet donc d'estimer la quantité de défauts présents dans le cristal. La figure 2.20 nous montre qu'à des fluences plus élevées que la fluence à partir de laquelle le dégagement de chaleur plafonne,  $4 \text{ Si/nm}^2$ , le cristal est loin d'être amorphisé.

Ceci implique qu'à ce stade, la concentration d'énergie emmagasinée dans de petites poches est grande et que le passage de ces poches à une structure amorphe se fait sans que le système n'emmagasine sensiblement plus d'énergie. Il s'agit d'un modèle à mi-chemin entre l'amorphisation homogène et hétérogène.

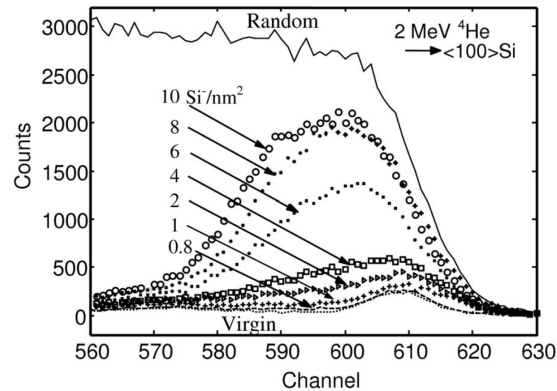


Figure 2.20 – Spectre de RBS en mode canalisation pour du Si self-implanté à plusieurs fluences, ainsi que le spectre obtenu dans une direction aléatoire. D'après Karmouch *et al.*[27]

#### 2.4.1 Effet de la masse de l'ion et de la surface sur la création de défauts

Les figure 2.21 montre la chaleur relâchée en fonction de la température normalisée par rapport au nombre d'atomes présents dans la zone implantée pour des fluences semblables en nombre de déplacements par atome (dpa) telles qu'estimées par TRIM. On voit que pour les ions de silicium, la concentration d'énergie déposée par des ions de 15 ou de 30 keV est identique. Étant donné que les mécanismes de création de défauts sont semblables même entre un ion d'un MeV et un ion d'un keV, ce résultat est peu surprenant. Cependant, on aurait pu observer des effets de surface, car les ions de 15 keV créent des dommages plus proches de la surface et nous savons que certains défauts ponctuels, comme les lacunes ou les interstitiels, peuvent s'annihiler à la surface. Ceci suggère que les défauts de type I et V isolés jouent un rôle mineur. Cela dit, il est possible que l'effet de la surface ne soit pas visible à cause de la présence de joints de grains

qui agissent comme des surfaces et qui sont présents partout dans l'échantillon, compte tenu du fait que la taille moyenne des grains est de 75 nm. Peut-être aussi que des effets de surface ne seraient observables que pour des énergies beaucoup plus basses.

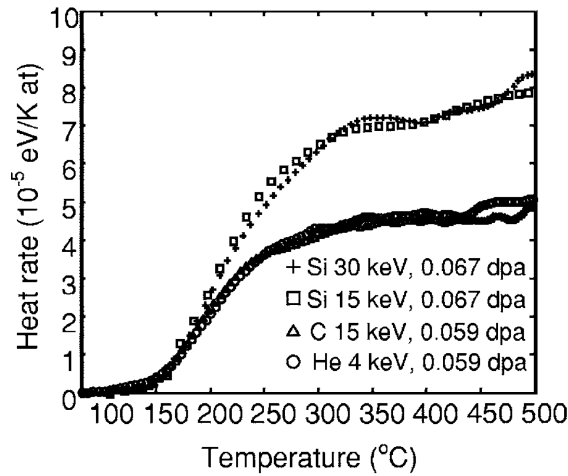


Figure 2.21 – Courbes de chaleur relâchée par degré par atome mesurée par nanocalorimétrie pour des ions de différentes masses ayant produit, selon la BCA, environ le même nombre de déplacements. D'après Karmouch *et al.*[27]

## 2.4.2 Influence des joints de grain

Il est possible que les résultats de nanocalorimétrie soient semblables à ceux obtenus pour la relaxation du a-Si à cause des joints de grains, ceux-ci ayant déjà été identifiés comme étant des sites de germination du a-Si [5]. Autrement dit, il est possible que les zones amorphes observées n'eurent pas été présentes si ces sites de germination n'avaient pas été présents.

La figure 2.21 nous montre que pour un nombre semblable d'atomes déplacés, le dépôt d'énergie est plus grand pour le Si qui est plus lourd que le C ou le He. Ceci est en accord avec les simulations de MD présentées à la section 2.1.4.2. Il est à noter qu'en suivant la même logique nous devrions observer une différence entre le C et l'hélium compte tenu du fait que ce dernier est plus léger. Cette différence n'est pas mesurée

dans les expériences réalisés dans le poly-Si. Nous observerons une différence dans les résultats de nanocalorimétrie présentée au chapitre 5 pour des implantations similaires effectuées dans le c-Si. Ceci soulignera au passage une différence entre les deux matériaux.

Des mesures optiques indiquent que l'accumulation de défauts se fait de façon presque identique dans le poly-Si et le c-Si. Les graphiques présentés à la figure 2.22 montrent l'intensité du pic Raman ainsi que la variation de la réflectivité, normalisée entre 0 et 1 par rapport aux valeurs obtenues sur un échantillon non endommagé. Chacune des méthodes est comparée au relâchement de chaleur. On remarque que toutes ces courbes ont sensiblement le même comportement, sauf dans le cas des mesures de réflectivité où on observe une pente moins prononcée dans le cas du c-Si. Cela semble indiquer que l'accumulation de défauts se fait plus difficilement dans une structure purement cristalline que dans une structure polycristalline.

Afin de vérifier si les joints de grain influencent les mesures de nanocalorimétrie il faudra développer un nanocalorimètre (NC) qui aura comme échantillon une couche mince de c-Si. À l'aide de ce nouvel outil, il nous sera aussi possible d'effectuer des mesures sur un échantillon de silicium d'une pureté accrue. En effet, la couche de c-Si présente sur le NC sera obtenue à partir d'une gauffre SOI dont la pureté est plus élevée que celle d'une couche déposée par pulvérisation plasma qui contient de l'hydrogène et de l'argon. La conception de ce nouveau type de NC représente une fraction significative du travail réalisé dans le cadre de ce doctorat. Le procédé de fabrication élaboré ainsi qu'une caractérisation du dispositif seront présentés au prochain chapitre.

## 2.5 Expériences réalisées sur le c-Si

Lorsqu'on irradie<sup>1</sup> le silicium avec des particules légères comme des protons, on trouve des résultats assez différents concernant la chaleur relâchée. Des expériences ont

---

<sup>1</sup>L'irradiation, contrairement à l'implantation, implique que la particule traverse l'échantillon sans y rester.



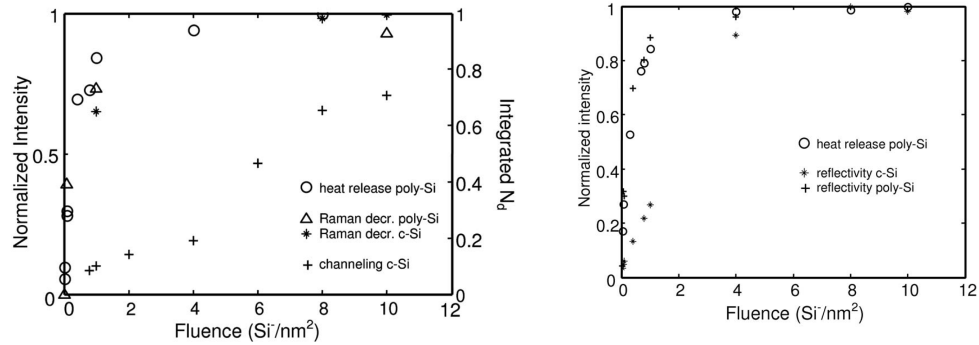


Figure 2.22 – Graphique de chaleur relâchée mesurée par DSC, de variation de la réflectivité, de spectroscopie Raman ainsi que de canalisation. Les mesures ont été normalisées entre 0 et 1, 1 représentant la mesure dans l'état le plus endommagé. D'après Karmouch *et al.*[27]

été réalisées par Poirier *et al.* [46] sur le c-Si irradié par des protons de haute énergie. Des mesures de DSC sur des échantillons de c-Si de 300  $\mu\text{m}$  irradiés par des protons de 8 MeV présentent des pics qui suggèrent l'existence de processus ayant une énergie d'activation précise. En supposant une cinétique de premier ordre ainsi qu'un préfacteur de 15THz, les auteurs trouvent des énergies d'activation associées à la mise en mouvement et à la recombinaison des bilacunes. De tels processus avaient été identifiés dans le Si irradié par des électrons de hautes énergies[67] ainsi que par des neutrons, des particules susceptibles de produire des défauts simples. Cela dit, ces pics sont superposés à un piédestal de chaleur relâchée qui s'étend sur toute la plage de température. Cette courbe est similaire à celles obtenues lors d'expériences de nanocalorimétrie dans le a-Si et dans le poly-Si. Ceci s'explique en considérant que si la très grande majorité des collisions transfèrent une petite quantité d'énergie au Si produisant ainsi un grand nombre de défauts ponctuels, des protons de 8 MeV peuvent transférer jusqu'à 500 eV d'énergie à un atome de Si. On s'attend donc à observer des cascades typiques d'une implantation à basse ou moyenne énergie qui engendrent des poches amorphes du même type que celles prédites par MD dans le cas d'implantation d'ions plus lourds.

Nous verrons au chapitre 4 que les courbes de nanocalorimétrie obtenues à basse

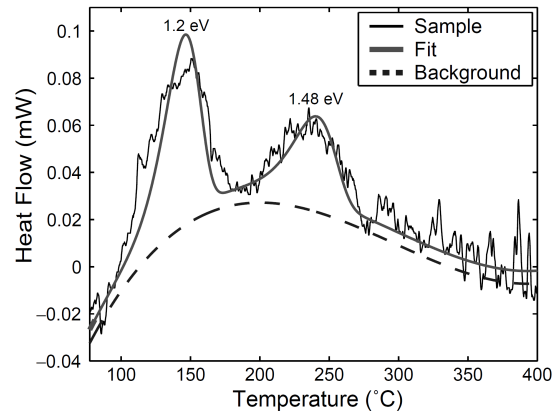


Figure 2.23 – Différence de puissance relâchée en fonction de la température entre un échantillon de silicium irradié à  $500 \text{ H}^+/\text{nm}^2$  et un échantillon non irradié. Deux pics sont observables à 140 et 240 °C. En supposant des processus unimoléculaires et une fréquence d'essai de 15 THz, les pics sont associés à des énergies d'activation de 1.2 et 1.5 eV. D'après Poirier *et al.*[46]

fluence sur du c-Si ressemblent davantage au relâchement de chaleur engendré par les collisions à haute énergie lors de l'irradiation par proton. En effet, nous observerons une chute dans la courbe de relâchement de chaleur, ce qui n'a pas été observé dans le cas du poly-Si où la courbe devient plutôt plate autour de 400 °C. Ceci met en évidence une différence subtile entre le c-Si et le poly-Si en ce qui concerne l'accumulation et l'annihilation de défauts.

## CHAPITRE 3

### ARTICLE SUR LA FABRICATION, CARACTÉRISATION ET MODÉLISATION D'UN NANOCALORIMÈTRE AVEC ÉCHANTILLON MONOCRISTALLIN

Nous avons vu, au chapitre précédent, la pertinence de réaliser des expériences de calorimétrie afin d'obtenir de l'information sur la dynamique des défauts d'implantation créés dans le silicium. Nous avons présenté des expériences réalisées par DSC sur des échantillons de c-Si implantés par des ions de Si de quelques MeV à une fluence amorphisante ( $50 \text{ Si}^+/\text{nm}^2$ ) ou irradiée par des protons de 8 MeV à une fluence de  $500 \text{ H}^+/\text{nm}^2$ . Nous avons présenté une technique plus sensible appelée nanocalorimétrie qui offre certains avantages tels qu'une sensibilité améliorée par un facteur 100 et la possibilité d'effectuer des mesures *in situ*. Cette technique a permis d'étudier la dynamique des défauts à basse énergie (quelques keV) et à basse fluence ( $0.001 \text{ Si}^+/\text{nm}^2$ ). Cependant, ces études ont été effectuées sur des couches minces de Si déposées par pulvérisation plasma sur une membrane amorphe. Ceci a pour effet de restreindre l'étude sur des échantillons de silicium amorphe ou polycristallin dont la pureté dépend des conditions de dépôt.

Le présent chapitre traite de la fabrication, de la caractérisation ainsi que de la modélisation d'un dispositif permettant d'effectuer des mesures de nanocalorimétrie sur un échantillon monocristallin (c-NC) aussi pur qu'une tranche de silicium standard. Ce nouveau dispositif, que nous avons conçu et pour lequel nous avons obtenu un brevet provisoire, sera au centre des résultats concernant la dynamique des défauts d'implantation qui seront présentés dans les deux prochains chapitres.

Ma participation à l'article qui suit est majeure, puisque j'ai développé, en consultant P. Vasseur et F. Schiettekatte, le procédé de fabrication. J'ai conçu le modèle numérique qui simule le comportement du NC et effectué l'analyse de tous les résultats obtenus.

J'ai effectué les mesures de caractérisation, à l'exception des mesures de EBSD et AES réalisé par D. Smeets. Les mesures de RBS ont été réalisées par M. Guihard. Le groupe de Barcelone est impliqué à cause des mesures IR que j'ai effectuées avec l'aide de E. Leon-Gutierrez sous la direction de J. Rodriguez-Viejo. Exception faite de la section qui traite de EBSD et de AES, j'ai écrit la totalité du texte qui fut ensuite modifié par mes coauteurs. Au moment d'écrire ces lignes l'article était sous presse et disponible en ligne sur le site de Thermochemica Acta.

**Fabrication, characterization and modeling of single crystal  
thin film calorimeter sensors**

**Y. Anahory, M. Guihard, D. Smeets, R. Karmouch, F. Schiettekatte\***

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe(RQMP),  
Département de physique Université de Montréal,  
Case Postale 6128, Succursale Centre-ville,  
Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada*

**P. Vasseur, P. Desjardins**

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe(RQMP),  
Département de génie physique École polytechnique de Montréal,  
Case Postale 6079, Succursale Centre-ville,  
Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada*

**L. Hu, L.H. Allen**

*Coordinated Science Laboratory,  
Department of Materials Science and Engineering,  
University of Illinois at Urbana-Champaign,  
Urbana, Illinois, IL61801, États-Unis*

**E. Leon-Gutierrez, J. Rodriguez-Viejo**

*Grup de Nanomaterials i Microsistemes,  
Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona,  
Campus UAB, Bellaterra, 08193, Espagne*

### 3.1 Résumé

La nanocalorimétrie en couche mince est un outil puissant permettant d'étudier des nanosystèmes d'un point de vue thermique. Cependant, la nanocalorimétrie est habituellement limitée à l'étude de matériaux amorphes ou polycristallins. Dans cet article nous présentons un dispositif permettant de réaliser des expériences sur un échantillon de silicium monocristallin. La couche de silicium monocristalline est obtenue à partir de la couche d'une gaufre de type SOI et est située sur une membrane de nitrure de silicium. Nous avons utilisé plusieurs méthodes afin de déterminer la pureté et la qualité de la couche de Si obtenue. Toutes les techniques employées ont montré que l'échantillon de silicium est aussi pur qu'une gaufre de silicium ordinaire et qu'il est compatible avec des procédures conventionnelles de nettoyage de surface. En outre, nous présenterons un modèle numérique qui décrit notre dispositif et met en évidence l'effet bénéfique sur l'uniformité de la température engendrée par la présence d'un bon conducteur thermique comme le silicium. Ce nanocalorimètre est un dispositif prometteur permettant l'étude de systèmes impliquant du silicium monocristallin et ouvre la porte à l'exploration de nouveaux horizons en science des surfaces.

### 3.2 Abstract

Thin film based nanocalorimetry is a powerful tool to investigate nanosystems from a thermal point of view. However, nanocalorimetry is usually limited to amorphous or polycrystalline samples. Here we present a device that allows carrying out experiments on monocristalline silicon. The monocristalline silicon layer consists of the device layer from a silicon-on-insulator wafer and lies on a low-stress free-standing silicon nitride membrane. We applied a number of characterization techniques to determine the purity and quality of the silicon layer. All these techniques showed that the silicon surface is as pure as a standard silicon wafer and that it is susceptible to standard surface cleaning

procedures. Additionally, we present a numerical model of the nanocalorimeter, which highlights that the silicon layer acts as a thermal plate thereby significantly improving thermal uniformity. This nanocalorimeter constitutes a promising device for the study of single-crystal Si surface processes and opens up an exciting new field of research in surface science.

### 3.3 Introduction

By measuring the heat involved in reactions and physical transformations, calorimetry provides unique information about these processes. Many problems in nanoscience and materials engineering involving surface or near-surface phenomena can significantly benefit from this information. For example, in microelectronics, nanosized transistors depend on the interaction between silicon and a thin metallic contact [70], or on how damage induced by ion implantation interacts with dopants [60]. In chemistry, catalysis reactions occurring at surfaces are of great interest in many industrial processes. In order to study these surface phenomena, a calorimetric sensor featuring an ordered surface and sufficient sensitivity to measure reactions involving small amounts of material would be of great benefit.

Nanocalorimetry has proven most valuable in research on a wide variety of nanoscale systems during the last decade. Phenomena such as melting point depressions [20], glass transitions in polymers [19] and glass forming liquids [31], melting of self-assembled organic monolayers [71], magnetic transition in thin layers of nickel [34], and annealing of ion-implantation-induced damage [27][39] were investigated using the technique. All these experiments were carried out using devices based on free-standing low-stress silicon nitride membranes ( $\text{SiN}_x$ ). On top of the membrane, a metal strip is patterned to heat the sample and to measure its temperature [28][17]. The sample under investigation can be deposited on the metal strip if it does not affect the electrical properties of the strip, but usually, it is deposited on the other side of the membrane, in correspon-

dence with the heating strip. The technique has been used in situ with a wide variety of deposition techniques such as evaporation, sputtering, as well as ion implantation [19, 20, 27, 31, 34, 39, 71], to avoid exposure to ambient pressure and to allow carrying out measurements at low temperature and a short time after or even during deposition [20].

However, one important limitation still arises : the sample is deposited on an amorphous or polycrystalline surface, which restricts the deposited layer itself to be amorphous or polycrystalline. The observed processes may thus be significantly influenced by the microstructure of the substrate. In this article, we present a nanocalorimeter (NC) device featuring a patterned thin layer of monocrystalline silicon (c-NC). This device will allow the investigation of numerous physical processes in which the monocrystalline Si surface plays a predominant role such as implantation damage annealing [27, 39], 2D-to-3D strain driven transition in heteroepitaxial layers [69], agglomeration of ultra thin silicide films [12], and self-assembly of nanostructures on an ordered surface [44]. We present the c-NC fabrication technique and discuss its performances based on finite-element simulations and measurement examples. We will show that the c-Si, which offers an ordered monocrystalline and atomically flat surface, also acts as a thermal plate, therefore leading to a much more uniform temperature profile than in conventional NC devices.

### 3.4 Device operation

The c-NC device is compatible with conventional NC device operation explained in detail in Ref. [18]. Fig. 3.1 shows a schematic view of the front and back sides of the device. The sample is heated by supplying an electrical current through the platinum strip connected to pads 1 and 2. Simultaneously the voltage drop is measured by sensing point contacts that are connected to pads 3 and 4. The region of the metal strip that lies between these contacts is the part of the sensor that measures the heat capacity and will



further be referred to as the *sensitive area*. The power dissipated in the sensitive area is calculated from the voltage and current measurements ( $P = VI$ ).

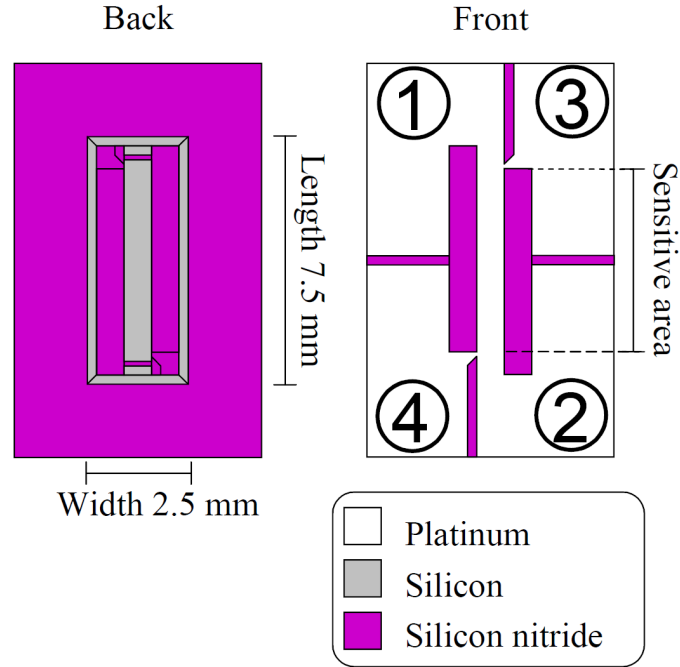


Figure 3.1 – Front and back views of the nanocalorimeter device. Current is supplied between contacts 1 and 2 while the voltage drop is measured between contacts 3 and 4.

The average temperature of the sensitive area is calculated from its resistance,  $R = V/I$  which depends on temperature. The relationship between the resistance  $R$  and the temperature  $T$  is obtained by mounting a NC next to a thermocouple in a furnace for a calibration procedure. NC resistance and temperature are measured while the furnace temperature is changed at a rate slow enough to ensure thermal uniformity between the thermocouple and the NC. This procedure however cannot be used above  $\sim 200^\circ\text{C}$  because the device supporting frame, made of c-Si, becomes conductive and alters the resistance measurement of the strip, a situation that does not happen during fast temperature scanning of the device [17]. In experiments carried out at higher temperatures, one therefore has to rely on data extrapolation for the temperature calibration. The accuracy

of the calibration will be discussed in section 3.7.

Prior to high temperature experiments and before temperature calibration the NCs are annealed to temperatures above the maximum experimental temperature because high temperature scans can alter the electrical properties of the heater strip. These changes influence the temperature calibration and temperature accuracy and might eventually cause device failure. One minute rapid thermal annealing of the device in inert atmosphere ( $N_2$  or Ar) clearly improves device stability of the device and limits the effects mentioned above. Further stabilization can be achieved by performing a large number (500-3000) of heating cycles in high vacuum ( $<10^{-6}$  Torr) prior to the experiments. A similar annealing procedure is presented in Ref.[17].

### 3.5 Device fabrication

Sarro *et al.* created a micro-device featuring a silicon island on a  $SiN_x$  membrane as well [56]. Their fabrication process however requires that the silicon island is heavily n-doped and might not be suitable for silicon layer thinner than 100 nm because of etch rate uniformity. Our process yields a silicon island as pure, as smooth and as thin as the SOI device layer. The operation principle is also quite different, our design aiming at fast scanning nanocalorimetry.

A detailed description of conventional NC fabrication as well as of the calculations necessary to extract the evolution of the heat capacity of the specimen during a temperature scan can be found in Refs. 10 and 15. Here, we detail the additional processing steps required for fabricating a c-NC. All steps are schematically represented in 3.2. The process starts with a double-side-polished silicon-on-insulator (SOI) wafer with a (100) orientation. The device layer can actually consist of any material (e.g.  $Si_xGe_{1-x}$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ) that is compatible with the  $SiN_x$  deposition process. For the devices characterized below, the handle, buried oxide, and device layers are respectively 300  $\mu m$ , 1  $\mu m$ , and 330 nm thick. A 250 nm-thick layer of low-stress, high density  $SiN_x$  (200 MPa tensile stress)

is deposited on both sides of the SOI wafer by low-pressure chemical vapor deposition (Fig. 3.2a). The layer is deposited at 850 °C and 170 mTorr at a rate of 3 nm/min using  $\text{SiCl}_2\text{H}_2$  and  $\text{NH}_3$  gases at a flow of 57 and 13 sccm, respectively.

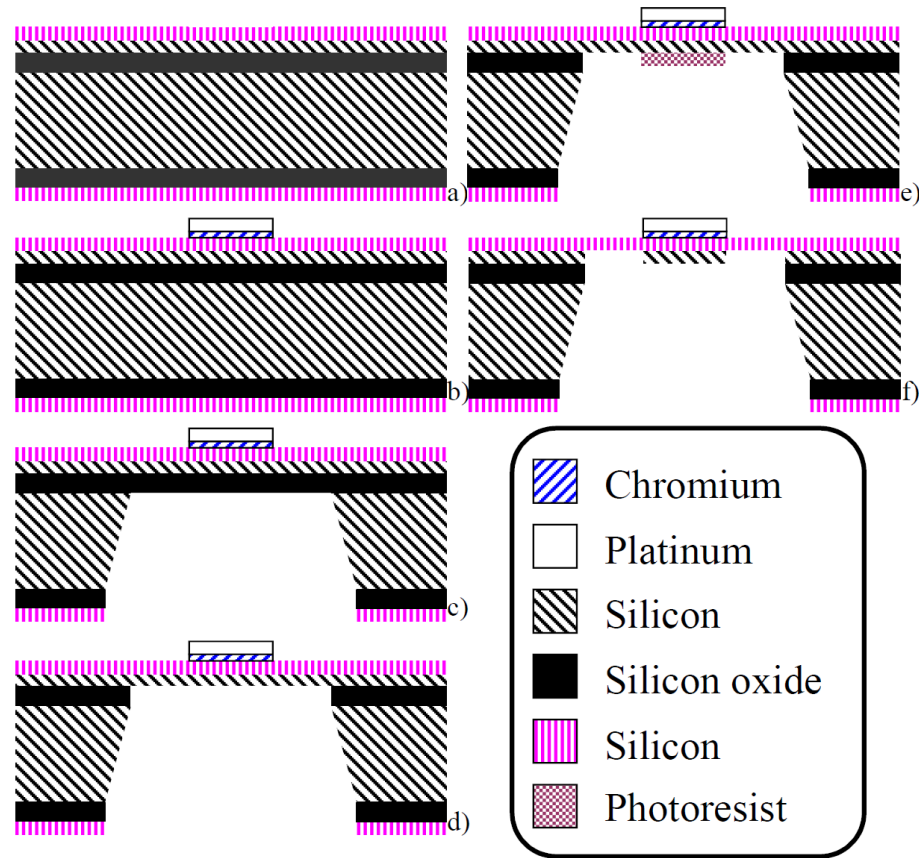


Figure 3.2 – Cross-sectional view of the c-NC at different steps in the fabrication procedure.

The subsequent steps consist in depositing and patterning the metal strip (here made of Pt). These steps are similar to those described by Karmouch *et al.* [28], except that the Ti adhesion layer is replaced by Cr because of its resistance against subsequent hydrofluoric acid (HF) etching steps (Fig. 3.2b).

A cavity is then etched from the backside of the NC (Fig. 3.2c). A photoresist mask is patterned, aligned with the metal pattern on the front side. The  $\text{SiN}_x$  layer is removed

by reactive ion etching (RIE) using  $\text{SF}_6$  and He flowing at 26 and 14 sccm respectively and setting the power of the plasma to 250 W. The oxide is removed in HF and a cavity in the Si handle is anisotropically wet etched using a tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution. This etch will stop on the buried oxide. The exposed oxide layer is subsequently removed using HF etching (Fig. 3.2d).

The last step in the fabrication process consists in patterning the silicon strip. Photoresist (Shipley S1813) is carefully deposited at the bottom of the cavity, spin-coated at 3000 rpm for 30s and soft-baked at 115 °C for 90 s. Exposure to UV light is carried out using a shadow mask. While exposure might be blurred due to the distance between the shadow mask and the bottom of the cavity, the photoresist offers sufficient contrast to result in a well-defined pattern. The photoresist is developed in a liquid solution (Shipley MF-319) for 90 s (Fig. 3.2e). Silicon is then etched by RIE using  $\text{SF}_6$  flowing at 26 sccm at a power of 100 W for 14 min. In these conditions, silicon is etched at a rate at least five times higher than  $\text{SiN}_x$  thus providing sufficient selectivity to etch entirely the silicon layer without damaging the membrane. The remaining photoresist is first dissolved in acetone, then in N-Methyl Pyrrolidinone for 5 min and is finally completely removed in an  $\text{O}_2$  plasma at 300 W for 20 min (Fig. 3.2f). Extra HF etching can be carried out just before *in vacuo* experiments to remove the oxide produced by the  $\text{O}_2$  plasma.

### 3.6 Experimental procedures

Rutherford backscattering spectrometry (RBS) measurements were performed with a 2 MeV  $\text{He}^+$  beam directed perpendicularly onto the c-Si sample through a 300  $\mu\text{m}$  slit placed in front of the specimen. Backscattered ions were collected on a detector that was placed at a backscattering angle of 170 °.

Scanning electron microscopy (SEM), Auger electron spectroscopy (AES), and electron backscattering diffraction (EBSD) measurements were performed in an Omicron NanoTechnology Nanoprobe system. For all the experiments we used an electron beam

generated by the ZEISS UHV Gemini column operated at 15 kV, using a 90  $\mu\text{m}$  aperture yielding a sample current of approximately 3 nA. SEM images were recorded using the in-lens secondary electron detector (SED) of the Gemini column. The Auger electrons emitted by the specimen were analyzed using a hemispherical electron analyzer that was operated in constant retard ratio (CRR) mode. For the EBSD measurements the sample was tilted over  $70^\circ$  with respect to the incident electron beam, the Kikuchi patterns were recorded with an Oxford instruments Nordlys detector and indexed using the HKL CHANNEL 5 software. *In situ* sputter cleaning of the c-NC was performed using a FIG-5CE focused ion gun from Physical Electronics mounted on the NanoSAM system. Ar<sup>+</sup> ions were incident on the specimen at an angle of approximately  $32^\circ$  with respect to the surface and at a typical current density of 0.55 A/cm<sup>2</sup>.

Atomic force microscopy (AFM) images were acquired in tapping mode under ambient conditions using an extended Dimension 3100 scanning probe microscope and Nanoscope IIIa controller (Digital Instruments/Veeco, Santa Barbara, CA) using a NanoWorld Arrow cantilever.

Infrared (IR) photography was carried out with an Infratec VarioCAM infrared camera. The camera is equipped with a microbolometer focal plane array detector of 384x288 pixels that has a spectral range of 7.5  $\mu\text{m}$  to 14  $\mu\text{m}$ . Using an optomechanic interpolating function the resolution was increased to 768x576 pixels which yields an effective resolution of 300  $\mu\text{m}$ . To prevent air from flattening the temperature profile and to prevent NC oxidation, measurements were carried out in high vacuum (better than  $10^{-6}$  Torr). All photographs were taken through a ZnSe window that is transparent to infrared radiation. For these specific measurements, we were interested in the temperature profile rather than in absolute temperatures. Therefore, the software settings of the camera (emissivity and transmissivity) were adjusted so the average temperature indicated by the camera corresponds, within 10 °C, to the temperature calculated from the Pt strip resistance (Section 3.8). Experiments regarding the precision of the temperature

measurement are described in the next section

### 3.7 Characterization

In this section we show that the c-NC has a well-defined and well aligned silicon strip of quality comparable to that of a standard silicon wafer and that the device is susceptible to standard surface treatments. We will further demonstrate the excellent temperature uniformity and accuracy of the device at high temperature.

#### 3.7.1 Structural and compositional characterization

Fig. 3.3 presents a polarized-light micrograph of the patterned Si strip located on the backside of the NC and, through the  $\text{SiN}_x$ , the metallic pattern that features a triangular contact point for voltage measurement. The Si strip comprises grooves near each end also represented schematically in Fig. 3.1. The purpose and design of these grooves will be discussed in Section 3.8.

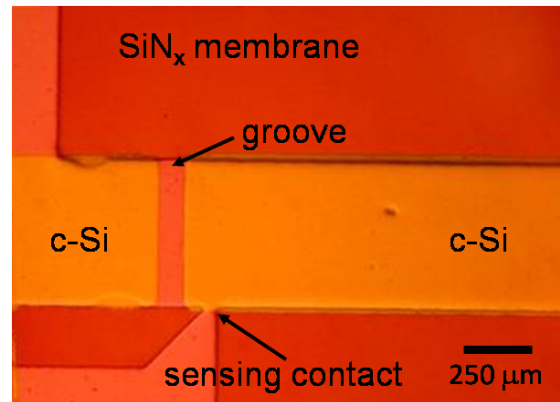


Figure 3.3 – Optical micrograph of a c-NC near one end of the Pt strip with a voltage sensing contact point (pale orange) and the 330 nm c-Si layer (yellow) featuring a groove (see text for details). Pt and c-Si are on opposite sides of the  $\text{SiN}_x$  transparent membrane (dark orange).

RBS measurements (not shown) with a collimated beam were carried out on regions corresponding to the c-Si/ $\text{SiN}_x$ /metal stack and off this region, confirming the complete

Si removal away from the metallic strip region while the expected layer thicknesses are obtained along the strip.

The c-Si surface after NC fabrication and upon chemical cleaning as well as sputter cleaning has been characterized using SEM, AES, EBSD and AFM. Fig. 3.4 shows AES spectra of the c-Si strip after NC fabrication, after a 40s dip in buffered oxide etch (BOE) HF (1%) and after 30 minutes of  $\text{Ar}^+$  sputter cleaning. As confirmed by SEM measurements (not shown), the NC is stable against the HF-dip as well as the  $\text{Ar}^+$  sputter process. We performed AES measurements on different spots on the c-Si strip. The spectra shown in Fig. 3.4 are representative for the entire strip. The spectrum from the as-fabricated NC shows the predominant presence of oxygen related to the native oxide found on Si substrates, which is also evidenced by the Si KLL peak at 1606 eV [43]. No other impurities other than carbon and oxygen could be detected after fabrication. Moreover, the oxygen and carbon signals are comparable to those that one would find on a standard Si wafer before surface treatment. After the HF-dip, the carbon signal increases. This is the result of a relative increase of the atomic concentration of carbon on the surface as most of the oxide is removed by the chemical treatment. A small oxygen peak remains visible in the spectrum because of the limited etching time in the diluted HF solution. The most intense Si KLL line can now be found at 1617 eV, which corresponds to Auger electron emission from pure silicon [43]. The oxide related Si KLL line has dropped below the detection limit. Upon *in situ* sputter cleaning, both carbon and oxygen are completely removed and one is left with an atomically clean silicon surface over the entire c-Si strip.

To assess the crystalline quality of the silicon in the strip, we applied EBSD. Fig. 3.5 shows a Kikuchi pattern that is representative for the complete c-Si strip. The obtained Kikuchi patterns could all be positively indexed as Si with a (100) orientation, as shown in (Fig. 3.5b). The EBSD pattern in Fig. 3.5 was acquired after NC fabrication. Although its quality might slightly increase after the HF dip and after sputter cleaning because of

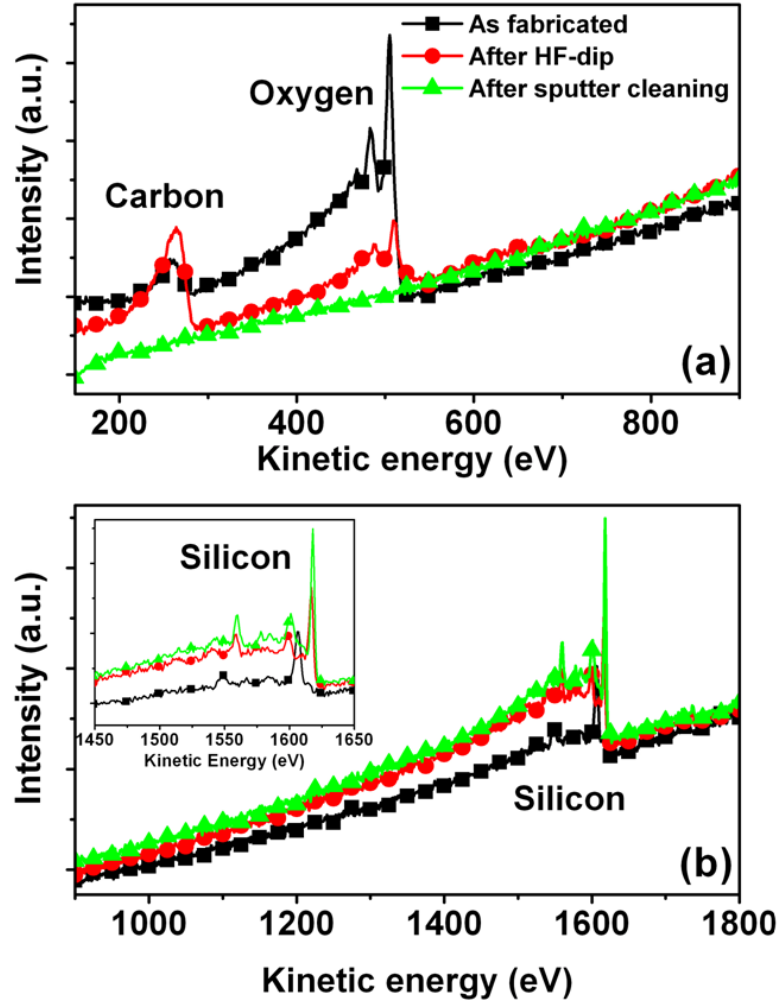


Figure 3.4 – AES spectra from the Si strip after fabrication of the calorimeter (black square), after the HF-dip (HF-BOE 7: 1, 40 s) (red circle) and after  $\text{Ar}^+$  sputter cleaning (green triangle), showing the carbon and oxygen signals (a) and the silicon KLL signal (b). The inset of (b) is a zoom on the Si signal.

the removal of the oxide and carbon layer, the quality of the Kikuchi pattern in Fig. 3.5 is already extremely good and corresponds well to what can be expected from a standard monocrystalline Si wafer.

The c-Si surface was further characterized using AFM (Fig. 3.6). To perform these



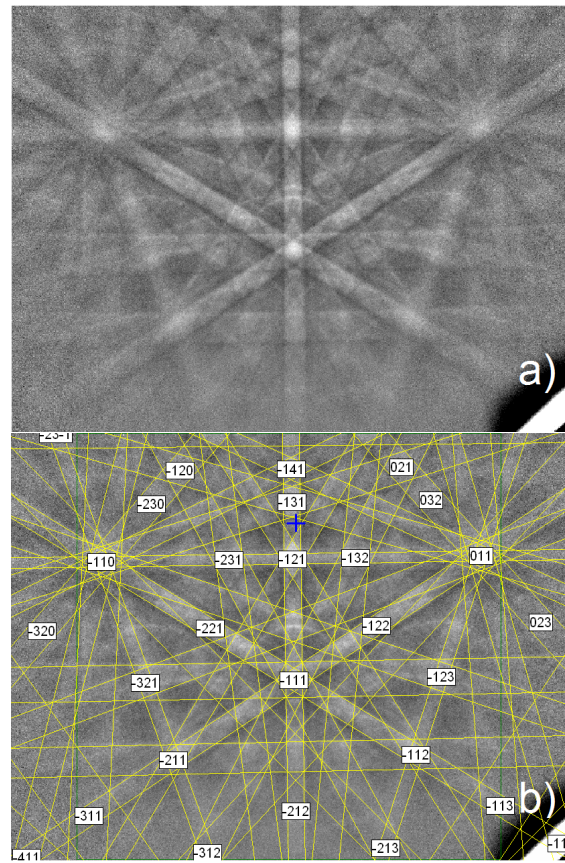


Figure 3.5 – (a) EBSD image taken on the c-Si strip. The Kikuchi patterns could be positively indexed as Si with a (100) orientation, as shown in panel (b), all over the strip.

measurements the  $\text{SiN}_x$  membrane was removed from the silicon frame using adhesive tape. This manipulation induces millimeter scale ripples due to the membrane removal method or resulting from the actual stress in the multilayer. These ripples however, occur on a scale much larger than the micrograph scale and therefore do not influence the result of the measurement. After fabrication, the RMS surface roughness measured by AFM ( $5 \mu\text{x}5 \mu\text{m}$ ) is 0.1 nm. A 1 minute dip in a diluted HF solution (1%) results in an enhanced surface roughness (0.3 nm RMS), similar to what is observed for standard Si(100) wafers [4].

The AFM, EBSD, AES and SEM characterization of the c-NCs after fabrication, upon HF treatment and after  $\text{Ar}^+$  sputter cleaning demonstrate that the c-Si strip is ato-

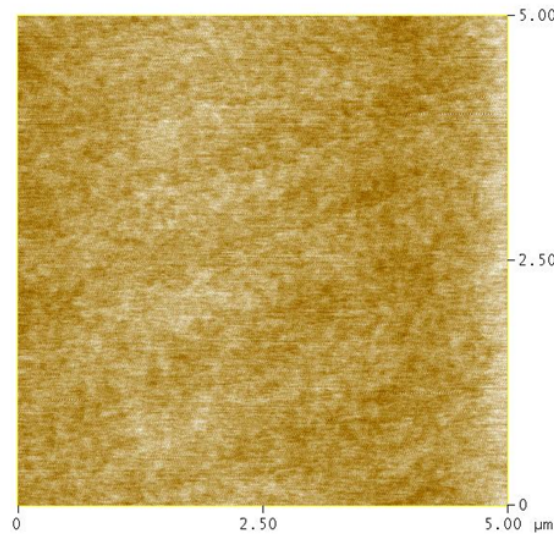


Figure 3.6 – AFM plot of the c-Si strip surface. Black-to-white scale is 5nm

mically flat, is of good crystalline quality, shows no other impurities than those that can be found on off-the-shelf silicon wafers and is susceptible to standard surface treatments used in Si processing and research. Hence, the fabricated c-NCs form a promising device for the investigation of process on single-crystal Si surfaces. Moreover, the fabrication process can easily be adapted to the fabrication of NCs with different surfaces, with the advent of opening up an exciting new field of research in surface science.

### 3.7.2 Temperature uniformity and device accuracy

An important characteristic of a NC is its temperature uniformity across the sensitive area, as this will affect the temperature resolution achievable during measurement. Here, we estimate this uniformity from experimental considerations while we present finite-element simulations in the subsequent section. Upper and lower limits are obtained from experimental measurements of the recrystallization peak of amorphous silicon and from the width of an Al melting peak. The Al melting peak further allows determining the accuracy of the temperature and heat capacity scales.

### 3.7.2.1 Recrystallization of a-Si

The heat release during recrystallization of c-Si after ion implantation was measured. A layer of the c-Si strip was amorphized by ion implantation :  $20 \text{ Si/nm}^2$  were implanted at 80 keV in 42 min in vacuum ( $<10^{-6}$  Torr) while holding the sample holder at room temperature (RT). The NC temperature was monitored during implantation using the Pt strip resistance, confirming only a small temperature increase ( $<5^\circ\text{C}$ ) due to ion beam energy deposition. An implantation mask was used to implant a band of  $200 \mu\text{m}$  in width along the middle of the c-Si strip. The implanted area was thus  $1.1 \text{ mm}^2$ . According to SRIM 2008 simulations [72] less than 1% of the implanted ions reached the  $\text{SiN}_x$  membrane since the typical implantation depth at 80 keV is 113 nm and less than 2% of the implanted ions penetrate further than 200 nm while the nominal thickness of the Si layer is 330 nm. This ensures that the signal comes from the silicon sample and not from the  $\text{SiN}_x$  membrane.

Temperature scans were performed in-situ from RT to  $920^\circ\text{C}$  in 7 ms, at heating rates decreasing during the scan from  $2 \times 10^5$  to  $0.8 \times 10^5^\circ\text{C/s}$ . Fig. 3.7 shows the heat release difference between the implanted and non-implanted NC  $\Delta H$  per unit temperature as a function of temperature, resulting from the implantation damage annealing during the first scan. Heat release was extracted using the method described in Ref. [18]. Note that the y-axis is inverted as the signal is positive for the exothermic reaction process studied. All heat was released during the first scan after implantation : no measurable amount of heat being released during subsequent scans. Fig. 3.7 shows a uniform heat release from 200 to  $600^\circ\text{C}$  that is attributed to the structural relaxation of the amorphous layer [39, 53]. Following that stage, a peak extending from 600 to  $900^\circ\text{C}$  arises due to the solid-phase epitaxial recrystallization of the amorphous layer. The increase in recrystallization temperature compared to standard differential scanning calorimetry scans (DSC) [53] is due to the higher scanning rates used in nanocalorimetry.

The high temperature edge of the recrystallization peak can be used to estimate the

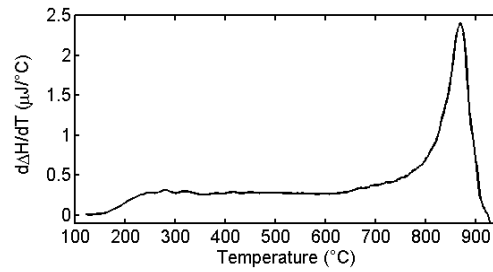


Figure 3.7 – Heat release per unit temperature after amorphization of the top part of the c-Si strip by implanting 5 Si/nm<sup>2</sup> at 80 keV.

thermal uniformity at high temperature. Since the recrystallization process is thermally activated, the heat release rate rises exponentially with temperature and drops to zero when the entire amorphous layer has recrystallized. If the temperature was completely uniform, the peak would drop abruptly to zero once the complete layer has recrystallized. The derivative of the heat capacity would in that case yield a negative delta function. For a non-uniform temperature profile, the derivative shows a (negative) peak of which the width gives an estimate for the temperature uniformity. For the data in Fig. 3.7 the full width at half maximum of this peak is 37 °C. Assuming a Gaussian temperature distribution, this yields a temperature uniformity with a standard deviation better than 16 °C at around 900 °C. This value represents an upper limit for the temperature uniformity. Firstly, such an exothermic reaction might amplify temperature differences because the regions at higher temperature will release heat at higher rates, further increasing the temperature difference with regions at lower temperature. Usually, a faster scanning rate should translate into a more uniform temperature resulting from lower conductive losses, but in this case, we are considering local heating that is accelerated by further local heat release. Secondly, the experimental data are smoothed in order to remove the high-frequency noise [18] which can cause additional peak broadening.

### 3.7.2.2 Melting point of Al

Another primary concern is the accuracy of the temperature calibration  $R(T)$  at high temperature. In the section 3.5 we explained that calibration can only be performed for temperatures lower than  $\sim 200$  °C. We therefore rely on an extrapolation for the temperature calibration at higher temperatures. Here we explore two extrapolation methods. The first one consists in extrapolating the calibration data linearly and will further be referred to as *linear fit*. The second consists in finding the best fit of the calibration data with the following equation

$$R(T) = a\rho_{Pt}(T) + b \quad (3.1)$$

where  $a$  and  $b$  are free parameters and  $\rho_{Pt}(T)$  is the tabulated polynomial (4th order) for the temperature dependence of the resistivity of bulk platinum. This method will further be referred to as *polynomial fit* although only two free parameters are fitted.

In order to prevent the Al layer from reacting with the Si strip, we first deposit 60 nm of silicon oxide on the whole membrane by sputtering a Si target in an oxygen-rich atmosphere. Al was then deposited *ex situ* by e-beam evaporation at a rate of 0.3 nm/s at a base pressure of  $2 \times 10^{-7}$  Torr using a shadow mask. The deposited layer has an area of  $2.12 \pm 0.04$  mm<sup>2</sup>. RBS measurements performed on a sample situated next to the NC during the deposition indicate a thickness of  $58 \pm 3$  nm, assuming an Al bulk density of 2.70 g/cm<sup>3</sup>.

The c-NC was transferred in air to a vacuum chamber with a base pressure better than  $10^{-6}$  Torr for the temperature scans. The Al layer is thick enough as to minimize size effect such as melting point depression that is usually observed for layers thinner than 40 nm [30] or surface effects like oxidation which does not extend above 3.5 nm in Al films [11]. Scans were performed at an average heating rate of  $1.3 \times 10^5$  °C/s. To reduce

the noise 20 scans were averaged. The resulting heat capacity curves, considering the linear and polynomial  $R(T)$  calibration extrapolation described above, are reported in Fig. 3.8 which reveals a uniform heat capacity on which the melting peak is superimposed. When using the polynomial fit the Al melting peak is found at  $659 \pm 1$  °C, in excellent agreement with the tabulated value of 660.32 °C [32]. The extrapolation based on the linear fit yields a temperature which is 50 to 60 °C lower than the tabulated value. Similar experiments carried out on standard NC (also with a SiO<sub>2</sub> protective layer) show that the Pt polynomial fit extrapolation method offers a precision usually better than 20 °C with rare cases leading to an error to up to 40 °C. For nanocalorimeters that are fabricated in the same batch the Al melting points always seems to come out within 5 °C from one another. The variation in temperature precision between batches is larger and depends on the quality of the Pt heating strip. Slightly different properties of the Pt metallization will result in a different heater resistance *versus* temperature relations - that might also deviate slightly from the tabulated relation for bulk Pt. The few experiments carried out on c-NC indicate that these differences between NCs are smaller when a c-Si strip is present and that absolute temperature accuracy is better. Long term use will have to reveal if this better precision for c-NC is related to the more homogeneous temperature profile (see further) and therefore better annealing conditions for the Pt heater during pre-experimental stabilization, or rather to the fact that the average temperature corresponds better to the actual temperature when dealing with a more homogeneous temperature profile. Before additional verification of the temperature precision on c-NCs it is safer to assume an uncertainty of 20 °C on the temperature scale at high temperature.

Rather than relying on extrapolations of  $R(T)$ , this Al deposition procedure can be carried out after an experiment in order to reduce the uncertainty on temperature by adding the Al melting point to the calibration data acquired at lower temperatures. Moreover, since devices fabricated in the same batch usually have very similar characteristics, the same Al melting point data can be used to calibrate c-NCs.

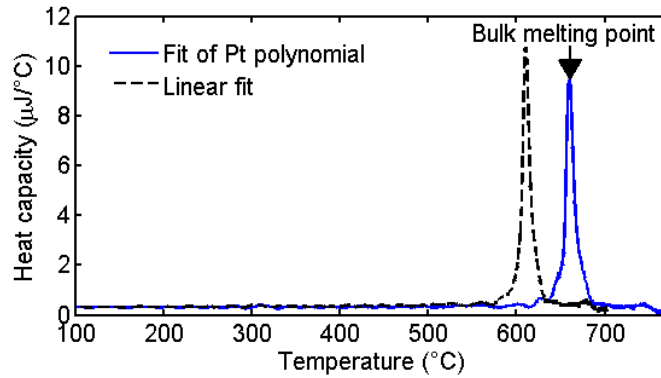


Figure 3.8 – Heat capacity and melting peak from a 60 nm Al layer deposited on  $\text{SiO}_2$  on a c-NC. The black dashed curve is obtained by considering a relationship  $R(T)$  extrapolated linearly above 200 °C while the blue solid curve considers an extrapolation based on the temperature dependence of bulk Pt resistivity. The arrow indicates the melting point of bulk Al which is 660.32 °C.

From the heat capacity obtained during the experiment, the Al thickness can be calculated using two independent approaches. The first one consists in evaluating the average heat capacity value from 100 to 200 °C and dividing this by the specific heat and deposited area. The second consists in integrating the melting peak from 630 to 690 °C in order to get the heat of fusion and dividing by the specific heat of fusion and deposited area. The nanocalorimetry measurement returns a thickness of  $63 \pm 5$  nm according to heat capacity while the heat of fusion yields a thickness of  $60 \pm 2$  nm, in excellent agreement with RBS data confirming that the accuracy of the heat capacity scale is better than 10%.

The measurement shown in Fig. 3.8 further allows estimating the temperature uniformity over the c-Si strip. The full width at half maximum of the Al melting peak is 13 °C ( $\sigma = 5.5$  °C assuming a Gaussian temperature distribution). While this number gives a direct indication of the temperature uniformity, it can be affected by a number of effects, one of them being that an endothermic process such as melting tends to slow the heating rate of hot regions first, and thus decreases the width of the temperature distribution during melting. Here, the heating rate is decreased by a factor of two during melting and it can therefore reduce the apparent temperature uniformity by a factor two as well.

Another factor that could improve the apparent temperature uniformity of the device is the actual presence of Al which acts like an additional thermal plate that represent 30 % of the contribution to thermal conductivity of the Si strip. The estimated standard deviation for the temperature uniformity of 5.5 °C should therefore be regarded as a lower limit that can be off by a factor two.

It should be pointed out that melting peak measurements on c-NC devices produce a more symmetric melting peak compared to standard NC which always exhibit a high-temperature tail that is attributed to material melting on each side of the strip [61]. As discussed in the next section, the c-Si layer acts as a thermal plate, making the temperature laterally more uniform which significantly decreases the effects causing this tail.

### **3.8 Finite-element Simulations**

In order to study the temperature profile, namely outside the sensitive area, and to develop a better understanding of the operation of our device, we carried out finite-element 2D simulations. In the first subsection, we describe the model used and compare the simulations with IR measurements of the temperature profile. In the second subsection, the model is applied to investigate the temperature uniformity for different device designs and for different types of measurements.

#### **3.8.1 Model description**

Our model realistically represents the different components of the actual experimental setup. We modeled a constant current source that supplies power to the heater/sensor. The current flowing through the metallic strip heater is distributed according to the resistivity of each element, which depends on its temperature. The relation between the temperature and resistivity for a single element is obtained by scaling calibration data while assuming that the Pt heater properties are uniform throughout the film. The geo-



metry of the system was represented by a rectangular mesh of  $20\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$  as shown in Fig. 9 or  $20\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  depending on the smallest details to render. To avoid the simulation from running out of bounds, the largest time step used was  $0.2\text{ }\mu\text{s}$ . For every simulation the mesh size and time step were changed by an order of magnitude to ensure that our solution is not mesh dependent. In order to speed up the simulation, only the membrane and the sides of the cavity are considered. Simulated area boundaries are forced to stay at RT to represent the effect of the silicon frame surrounding the cavity whose heat capacity is more than 1000 times larger than that of the membrane. Because the thicknesses of the membrane and of the layered structure of the device are small (less than  $0.63\text{ }\mu\text{m}$ ) compared to the smallest thermal diffusion length of the system ( $1\text{ }\mu\text{m}$  in  $10\text{ }\mu\text{s}$  for  $\text{SiN}_x$ ) temperature deviations between the top and bottom of the sensitive area are expected to be negligible in the considered time interval (several ms per scan). 2D simulations are therefore sufficient to grasp all important effects of thermal conductivity on device performance.

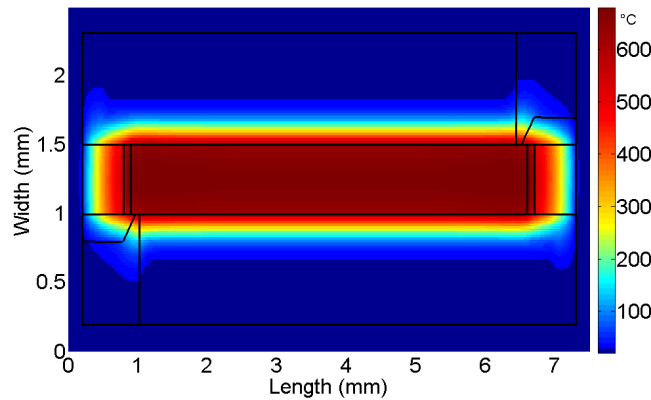


Figure 3.9 – Typical temperature profile from a c-NC reaching an average temperature of  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$  in the sensitive area, as determined from a 2D finite-element solution of the heat equation considering a mesh consisting of 93750 nodes. (Length and width axes not to scale for clarity.) Superimposed black lines represent the device geometry as shown in figure 3.1.

The quantity of each material constituting the simulated NC was obtained from RBS

measurements. These measurements yield the number of atoms per  $\text{cm}^2$ . To extract thickness values, the bulk density of each material is assumed except in the case of  $\text{SiN}_x$  since its density varies depending on the deposition method. For  $\text{SiN}_x$  we assumed that the nominal deposited thickness is correct. The density deduced from this assumption and RBS measurement was calculated to be  $2.8 \text{ g/cm}^3$ .

All thermal parameters used in the simulation are shown in Table 3.I. The model has 4 adjustable parameters : the RT thermal conductivity  $k_{\text{SiN}_x}$ , the slope of the relation between thermal conductivity and temperature that is assumed to be linear  $\lambda_{\text{SiN}_x}$ , the specific heat  $C_{p,\text{SiN}_x}$  of the  $\text{SiN}_x$  membrane, and the emissivity  $\epsilon$  which we consider constant for the whole surface. These parameters were adjusted to account for the fact that the properties of the  $\text{SiN}_x$  film can slightly vary depending on the deposition technique. Heat losses generated by ambient gas were neglected since we always carry out measurements at vacuum better than  $10^{-6}$  Torr. It has a significant influence at ambient pressure.  $k_{\text{SiN}_x}$ ,  $\text{SiN}_x$  and  $\epsilon$  are related to the rate at which heat is lost to the environment and can be adjusted independently from  $C_{p,\text{SiN}_x}$ . This was carried out by heating the c-NC until it reaches steady-state temperature and by comparing the steady-state temperature achieved in the simulation. The parameters were adjusted accordingly. This procedure has been repeated for several temperatures. The temperature reached by the device in steady-state only depends on the rate at which heat is lost to the environment and not on the heat capacity, leaving the three mentioned parameters to adjust. The low temperature steady-state temperature profile gives us  $k_{\text{SiN}_x}$  near RT, medium range temperature yields  $\lambda_{\text{SiN}_x}$ , and high temperature profiles allow us to estimate  $\epsilon$ . The RT value of  $k_{\text{SiN}_x}$  was estimated to be  $2.7 \pm 0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , in fairly good agreement with reported values of  $2.41 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [2].  $\lambda_{\text{SiN}_x}$  was estimated to  $1.0 \pm 0.1 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ , about 40% higher than the value reported in Ref. [50] which was obtained at significantly lower temperatures (between 50 K and RT). The emissivity was also adjusted to  $0.125 \pm 0.001$  to fit the data.

The resistance of the Pt heater depends on the deposition technique and is also in-

	$C_p(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$1^{st}C_p\text{coef.}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-2})$	$2^{nd}C_p\text{coef.}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-3})$	$k(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\lambda(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2})$	$\mu(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-3})$
Pt	0.132[33]	-	-	44.89[61] <sup>b</sup>	-	-
SiN <sub>x</sub>	$0.80 \pm 0.01^a$	$7.88 \times 10^{-4}^c$	$-3.46 \times 10^{-7}^c$	$2.7 \pm 0.1^a$	$1.0 \pm 0.1 \times 10^{-2}^a$	-
Si	0.7[25]	$7.88 \times 10^{-4}$ [25]	$-3.46 \times 10^{-7}$ [25]	149[22]	$-4.57 \times 10^{-1}$ [48]	$2.61 \times 10^{-4}$ [48]

<sup>a</sup>This work

<sup>b</sup>Scaled according to Franz-Wiedemann law

<sup>c</sup>Assumed to be equal to Si

Tableau 3.I – Thermal conductivities and heat capacity at room temperature and their temperature dependence coefficient of the materials forming part of the c-NC

fluenced by the presence of chromium adhesion layer. Knowing the electrical conductivity of the Pt strip,  $k_{Pt}$  is calculated from the Wiedemann-Franz law and was found to be  $44.89 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . To avoid introducing extra parameters,  $k_{Pt}$  was assumed to be independent of temperature since it varies by only 10 % from 300 to 1000 K for bulk [25]. In addition,  $k_{Pt}$  for our thin layer is expected to be even more stable (less than 5% variation) because the temperature dependence of the electrical conductivity is less than half the tabulated value. Simulation using a 10 % higher conductivity did not show significant differences.

In order to test our model, the simulated steady-state thermal profile along the metallic strip was compared to the temperature profile as obtained by IR measurements. Three different currents (12, 16 and 19 mA) were supplied to the c-NC heating the sensitive area to 245, 400 and 515 °C, respectively. The simulations, shown as a solid line in Fig. 3.10, predict the longitudinal temperature profile obtained by IR measurements (dotted lines) with an accuracy better than 30 °C within the sensitive area, and within 70 °C near the simulation boundary. The discrepancy near the end of the sensitive area is due to the limited resolution in IR imaging. Convoluting our simulation results with a Gaussian smooth of 300  $\mu\text{m}$  yields a match better than 5 °C within the sensitive area (not shown for clarity). Moreover, the remaining mismatch near the end of the strip is

expected since the measurements were done in steady-state. In this regime, it is not correct to assume that the surface of the silicon frame stays at a room temperature. During rapid temperature scans, however, this approximation is very good.

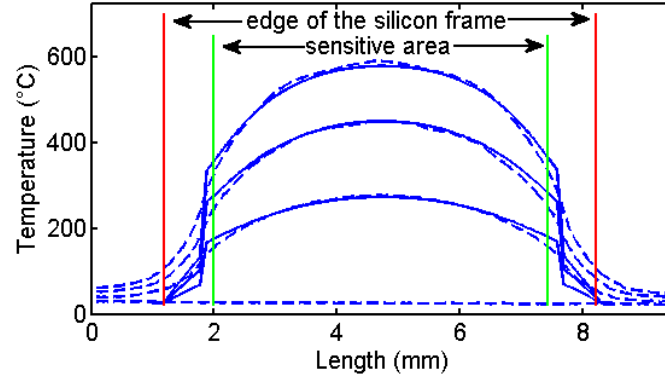


Figure 3.10 – Steady-state temperature profile measured by IR imaging (dashed line, steady-state) and calculated by finite-element method (solid line, after 1.5 s) along the middle of the heating strip. The average temperatures are 245, 400 and 515 °C for currents of 12, 16 and 19 mA, respectively.

The results shown above only allow testing the model in a steady-state regime that is independent from specific heat parameters. On the contrary, in the adiabatic regime, results are mainly sensitive to the specific heat parameters allowing us to adjust them keeping the previously adjusted parameters unchanged. Assuming that the heat capacity of the  $\text{SiN}_x$  membrane is the same as that of Si [33], the specific heat of  $\text{SiN}_x$  at RT was estimated to be  $0.80 \pm 0.05 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$  which is, as expected, close to that of silicon ( $0.7 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Pt specific heat was assumed to behave like bulk Pt for which a value can be found in Ref [62] without temperature dependence as predicted by the Dulong and Petit's law. Fig. 3.11, which compares the temperature measured using the Pt strip resistance as a function of time for different currents supplied to the simulations, shows that the simulated temperature behavior (dots) matches the experiment (solid lines) within 8 °C for temperatures varying from RT to 600 °C. The agreement is more than satisfactory given the small number of adjustable parameters and the calibration uncertainties. We therefore conclude that the model gives a realistic picture of the device.

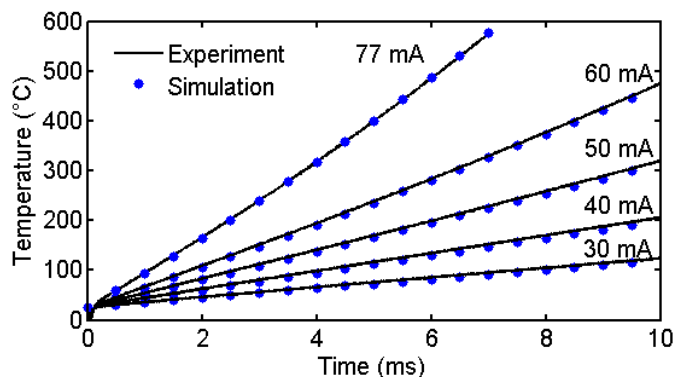


Figure 3.11 – Measured (solid line) and simulated (dots) average temperature in the sensitive area as a function of time and current.

We further compared the simulation results to the lower limit of the standard deviation of the temperature distribution ( $\sigma = 5.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) estimated from the melting peak of Al in section 3.7.2.2. Simulation for the same type of c-NC predicts  $\sigma = 13.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 3.13) which is in fairly good agreement taking into account that the estimated value from the melting experiment yields a lower limit value for the temperature uniformity as discussed in section 3.7.2.2.

### 3.8.2 Design optimization

The design of a calorimeter can have a large influence on its accuracy and thermal uniformity. Various design optimization considerations for standard nanocalorimeters presented in Ref. [17] can be transferred to the c-NC device. Here we will first demonstrate that c-NCs show a better thermal uniformity than standard devices and further apply our numerical model to compare different c-NCs designs in terms of temperature uniformity. A similar strategy was adopted by Quiram *et al.* to improve thermal uniformity of a different type of membrane based microreactor [48].

### 3.8.2.1 Scanning mode

In order to highlight the role of silicon as a thermal plate, we compare the simulated thermal profile of two types of c-NCs. The first one features a c-Si strip spanning along the complete Pt strip and will further be referred to as *full strip c-NC*. The second one only differs from the first one by setting  $k_{si}$  to zero. The later type of NC will further be referred to as *loaded conventional NC* since the heat capacity of the silicon strip is preserved. This would represent the case where a layer is deposited on the membrane with a heat capacity similar to that of the c-Si strip but with a much lower thermal conductivity, e.g. a 330 nm thick SiO<sub>2</sub> layer. The purpose of considering such case is that similar heating rates (within 10 % in the worst case) are achieved when the same electrical current is supplied. This allows easier comparison since temperature uniformity depends on the heating rate.

In a first computer experiment we compare both calorimeters by heating them to 660 °C in  $7.9 \pm 0.1$  ms using a current of 77 mA. Fig. 3.12 shows the temperature profiles after this current pulse. Fig. 3.12 a) indicates that the temperature profile along an axis perpendicular to the strip is significantly more uniform for the full strip c-NC as compared to the loaded conventional NC, as a result of the high thermal conductivity of c-Si. Conversely, Fig. 3.12 b) shows that the temperature profile along the middle of the strip is more uniform for a loaded conventional NC than for a full strip c-NC. This result is explained by the good thermal link induced by c-Si between the sensitive area and the NC frame that stays at RT. Nevertheless, calculating  $\sigma$  of the temperature over the whole sensitive area, we found 39 and 15 °C for the loaded conventional NC and full strip c-NC, respectively. This shows a significant improvement of temperature uniformity due to the c-Si acting as a thermal plate.

One could improve the thermal uniformity in either case by reducing the sensitive area along the axis where uniformity is poor. In the case of a c-NC that would correspond to moving the sensing contacts toward the center of the strip. The situation is

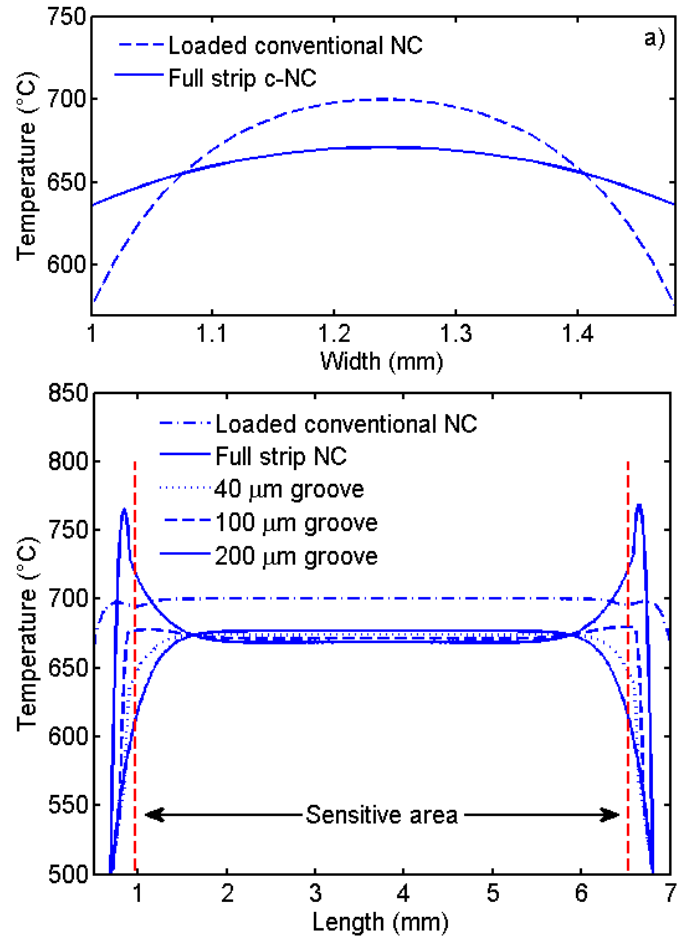


Figure 3.12 – Temperature profile in scanning mode along the direction a) perpendicular to the strip and b) parallel to the strip for nanocalorimeters with different geometries.

more complicated in the case of a conventional NC since the main contribution to non-uniformity is the thermal losses in the  $\text{SiN}_x$  membrane in the direction perpendicular to the strip affecting the lateral temperature profile along the whole strip. A reduction of strip width does not improve the uniformity significantly because an increasing fraction of the total heat is lost by conduction to the membrane. One drawback in both cases is that the sensitivity of the device decreases with the reduction of the sensitive area.

Another way to improve the uniformity of a c-NC is to pattern two grooves (as shown in Fig. 3.1 and Fig. 3.3) on each end of the c-Si strip to decouple the sensitive area from the NC frame. The presence of grooves can have two opposing effects depending

on their location and size. On the one hand, small grooves might not be efficient in preventing heat losses as a small spacing may lead to a steep temperature gradient in this region resulting in significant heat conduction through the membrane and Pt strip. On the other hand, large grooves will induce hot spots due to the low thermal mass of the grooves area compared to the zones covered with c-Si. Such hot spots increase the resistivity, thus increasing the dissipated power and the temperature. This may result in damaging the heating strip or having less heat delivered to the sensitive area. In order to optimize groove dimensions, we simulated the performance c-NC with groove widths ranging from 10 to 300  $\mu\text{m}$ . The temperature profile along the strip for some relevant cases is reported in Fig. 3.12 b). Profiles perpendicular to the strip (not shown) all have the same shape as the full-strip geometry. At the particular heating rate (80 000  $^{\circ}\text{C/s}$  on average) investigated, uniformity improves with increasing groove size until around 100  $\mu\text{m}$  where best uniformity is achieved with  $\sigma = 12$   $^{\circ}\text{C}$  and a peak-to-valley (PV) value of 56  $^{\circ}\text{C}$ . This is an improvement with respect to the full strip geometry that yields  $\sigma = 15$   $^{\circ}\text{C}$  and a PV value of 102  $^{\circ}\text{C}$ . For larger grooves such as 200 or 300  $\mu\text{m}$ , the temperature uniformity deteriorates to  $\sigma = 14$  and  $\sigma = 22$   $^{\circ}\text{C}$ , respectively. In addition, potentially damaging temperature peaks occur in these cases, as seen at each end of the temperature profile (see for example the NC with a 200  $\mu\text{m}$  groove in Fig. 3.12 b)). Simulation of more sophisticated designs with 2 and 3 grooves of different sizes did not yield significant improvement.

In order to investigate the influence of the heating rate on the thermal uniformity, we monitored the standard deviation  $\mu$  as a function of temperature for different heating rates. In this set of simulations, different types of NCs are heated at heating rates ranging from  $1.8 \times 10^4$  to  $3.75 \times 10^5$   $^{\circ}\text{C/s}$ . The case where there is no material on the backside of the  $\text{SiN}_x$  membrane will be referred to as *unloaded conventional NC*. For simulating this NC, lower currents were used (roughly half) to compensate for the lower heat capacity and to achieve comparable heating rates. The results are summarized in Fig. 3.13 where



$\sigma$  is plotted as a function of the average heating rate during the scan. c-NCs clearly have better temperature uniformity over a wide range of heating rates. In contrast,  $\sigma$  for the loaded and unloaded conventional NC increases with increasing heating rate from  $10^4$  to  $10^5$  °C/s, reaches a maximum and decreases at higher heating rates. Keeping in mind that temperature variations along the direction perpendicular to the strip have a larger impact on  $\sigma$  since it affects the whole sensitive area (Fig. 3.12a), whereas variations along the strip usually affect a small fraction of the sensitive area (Fig. 3.12b), this trend can be understood as follows : at low heating rates, uniformity along the strip deteriorates because the heat has more time to leak along and through the Pt strip while uniformity in the direction perpendicular to the strip improves because the Pt strip has the time to act as a thermal plate. For higher heating rates the opposite occurs, uniformity along the strip is better because less heat escapes through the Pt strip and, laterally, through the membrane. On the other hand, Pt no longer acts as an efficient thermal plate that improves the uniformity perpendicularly to the strip. At very high heating rates, there is no time for thermal conduction and the uniformity starts to improve again.

In the case of c-NC, the picture is quite different. The silicon strip contributes about 20 times more to the heat conduction than the Pt strip does because it has about 3 times the conductivity of the Pt film and 7 times the thickness. Therefore, heat losses along the strip are large enough at low heating rates to induce temperature variations over a significant portion of the strip despite of its length. That explains the rather poor temperature uniformity at low heating rates for c-NC. Such an effect can be counterbalanced by the addition of grooves that are sufficiently wide to decouple the sensitive area from the silicon frame. In the direction perpendicular to the strip the thermal profile varies less with changing heating rates as compared to conventional NC.

In the full strip geometry the uniformity improves almost monotonically with increasing heating rate because of the shorter time available for heat losses. In the case of c-NC with grooves,  $\sigma$  passes through a minimum before rising to reach a plateau. The rise in

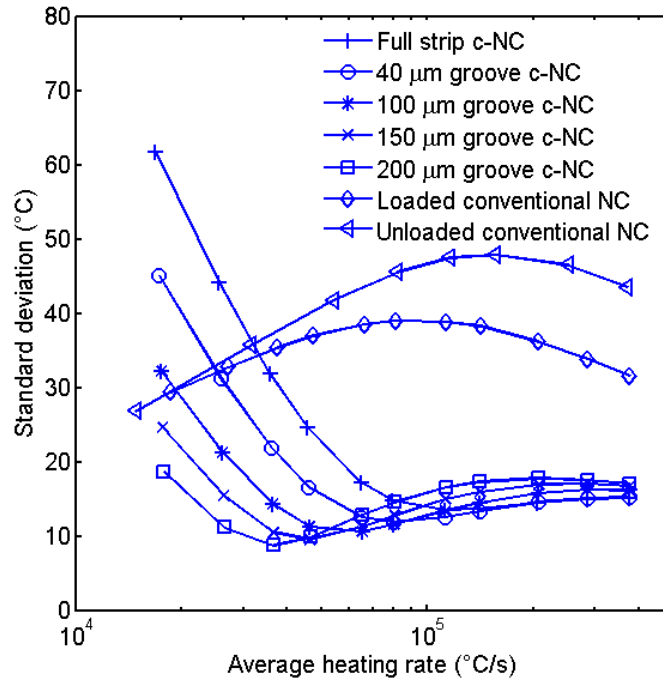


Figure 3.13 – Standard deviation of the temperature distribution vs. heating rate for conventional NCs and c-NCs with different geometries.

$\sigma$  from a certain heating rate is caused by the resulting hot spots as explained above. These hot spots only slightly degrade the temperature uniformity since the grooves are located outside the sensitive area. Despite small changes in  $\sigma$ , our simulations predict that these hot spots can reach temperatures up to 200 °C above the sensitive area average temperature. Experimental observations suggest that such hot spots can cause device failure.

It is important to point out that all simulations were carried out assuming a c-Si layer of 330 nm. Thinner c-Si layers will limit heat losses along the strip thus reducing the need to pattern grooves on each end. Meanwhile, thinner layers will be less efficient thermal plates, thus leading to degraded temperature uniformity in the direction perpendicular to the strip. For the full strip geometry, our simulations show that the optimal strip thickness is from 300 to 400 nm for a standard heating rate of 80 000 °C/s.

### 3.8.2.2 Quasi isothermal nanocalorimetry

Isothermal calorimetry is used to measure the heat released by a process as a function of time at a fixed temperature. This technique is particularly interesting for investigating kinetic processes. With NC devices, the procedure consists in quickly heating the calorimeter to a certain temperature and then to drastically reduce the current supplied to the calorimeter (within a few  $\mu\text{s}$ ) in order to stabilize the temperature for a few tens of ms. Because of temperature uniformity and stability issues, we call this technique quasi-isothermal nanocalorimetry. We saw in Fig. 3.10 that thermal uniformity is worse in static mode as compared to scanning mode (Fig. 3.12). In this section we study the thermal uniformity as a function of time.

For the simulations presented in Fig. 3.14, a current of 77 mA is supplied to the simulated calorimeter during 5 ms in order to heat the calorimeter up to 400 °C. Then, a current of 22 mA is supplied during 15 ms for the temperature to stabilize within 10 °C. Fig. 3.14a shows the average temperature evolution as a function of time considering different types of NCs, while Fig. 3.14b) presents the corresponding evolution of  $\sigma$ . In all cases, the temperature slightly decreases upon decreasing the heating current. This is followed by a slow increase over a time period of several milliseconds. This behavior arises as a result of a steep temperature gradient at the end of the initial ramp (Fig. 3.9), leading to high conductive losses and a temperature decrease. Eventually, the temperature profile smoothens making the conductive losses smaller, and the temperature starts to increase again. Considering the uniformity data in Fig. 3.14b) it is clear that a c-NC design featuring no groove is not suitable for this type of measurement as  $\sigma$  increases continuously to reach 38 °C after 20 ms (Fig. 3.14b). The fact that the average temperature drops by 10 °C during that time indicates that heat losses are responsible for the increase in  $\sigma$ .

All c-NC with groove operated with the same current settings, follow the same general behavior.  $\sigma$  first exhibits a decrease at the end of the initial temperature ramp. This is

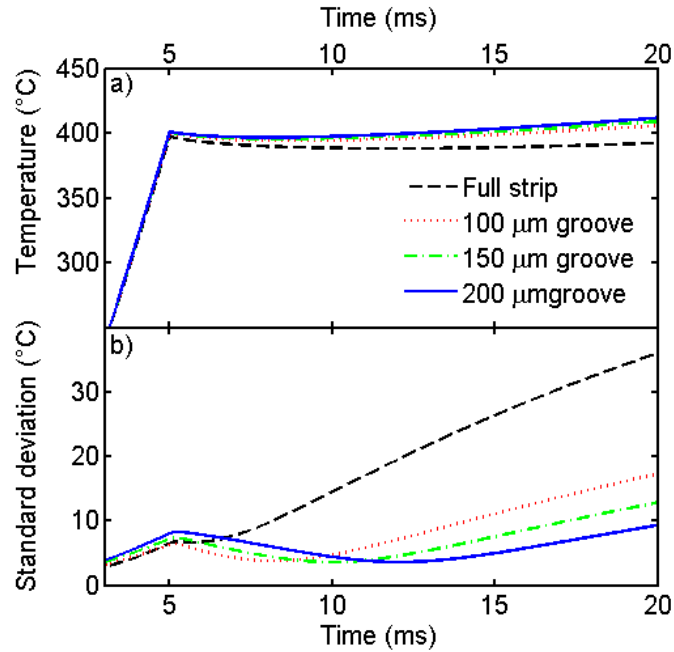


Figure 3.14 – Temperature evolution (a) and uniformity (b) as a function of time in isothermal mode. A 77 mA current is supplied for the first 5 ms and then decreased to 22 mA thereafter.

followed by a small temperature increase (less than 5 °C) over a time period of 3 to 9 ms depending on the groove size dimension. As expected from the discussion of Fig. 3.12 in previous section the NC with the 100  $\mu\text{m}$  groove exhibits the best performance following the initial ramp. However, over the complete 20ms of the quasi-isothermal part of the experiment, the roles are inverted : the 200  $\mu\text{m}$  groove NC ends with a better uniformity ( $\sigma = 10$  °C) than the 100  $\mu\text{m}$  one 18 °C. The fact that the presence of grooves improves  $\sigma$  and limits temperature variations highlights the importance of heat losses along the strip. The decrease in  $\sigma$  is due to heat diffusion within the sensitive zone which has a relatively short relaxation time since it is linked by c-Si. In other words, uniformity along the direction perpendicular to the strip gets better at the beginning of the measurement. The rise in  $\sigma$  at the end of the isotherm is due to the thermal link between the sensitive area and the silicon frame. They are linked by the membrane which has a much lower thermal conductivity and thus a longer relaxation time. This link induces temperature

variations along the strip which is the main factor in the decrease of uniformity due to heat loss. The wider the groove, the larger the relaxation time for heat loss along the strip is, as reflected in Fig. 3.14b. The groove can thus be set to the value required to perform a specific experiment. However, large grooves lead to thermal spikes, so a best compromise has to be found.

### 3.8.3 Modeling nanocalorimetry signals

Our model, which realistically represents the NC behavior, can be used to simulate the voltage signals that one would measure in an actual experiment, assuming a certain process is occurring on the NC. This enables, for example, to discriminate between different types of kinetics by simulating the actual signals that would come out taking into account the influence of temperature non-uniformities and thermal losses. Additionally, the model can be used to test the data processing algorithm accuracy by feeding the algorithm with simulated voltage signals from a known heat release and comparing it to the result given by the algorithm. Furthermore, it allows simulating how certain parameters can influence the measurements, for instance what would be the influence on the signal if there was a misalignment of the sensitive area with the c-Si strip or deposited material.

## 3.9 Conclusion

We have presented the fabrication and characterization of a NC exhibiting an atomically flat and clean mono-crystalline silicon strip aligned with the sensitive area of the device. The measurement of the melting of Al and the heat released by the recrystallization of ion-implanted Si confirm the functionality and accuracy of the device at high temperature. Based on these experiments the uncertainty on the temperature calibration is estimated to be below 20 °C around 660 °C and the thermal uniformity across the sensitive area is estimated to be better than 16 °C at 900 °C. A realistic finite-element model

was developed and the simulations were compared to experimental data. Simulation of the device operation further allowed demonstrating that the Si strip forms a thermal plate which ensures better thermal uniformity when compared to conventional NCs. Additionally it was found that the optimal design of the Si strip depends on the heating rates used in the experiments. Although we only show results here on the temperature profile and uniformity in scanning and quasi-isothermal mode, the described model can be used in a much more general way to interpret experimental results with full account of the effects of the thermal losses on the measurements.

### **3.10 Acknowledgements**

The authors are grateful to S. Roorda and A. F. Lopeandia for fruitful discussions. Thanks also to L. Godbout, X. Perraton and R. Gosselin for their excellent technical assistance, P. Moraille and J. Sanchez for AFM, M. Skvarla and P. Infante of the Cornell Nanofabrication Facility, as well as M. H. Bernier of École Polytechnique de Montréal for their assistance with NC fabrication. This work benefited from the financial support of NanoQuébec, the Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies and the Natural Science and Engineering Research council of Canada.

## **CHAPITRE 4**

### **ARTICLE SUR LES MÉCANISMES DE NUCLÉATION DE LA PHASE AMORPHE DANS LE SILICIUM**

Dans ce chapitre nous présenterons une partie des résultats obtenus, à l'aide du dispositif décrit dans le chapitre précédent. Ces résultats concernent la dynamique des défauts engendrés par implantation de silicium à 10 et 80 keV, dans le silicium monocristallin. Nous verrons qu'à ces deux énergies, le mécanisme d'amorphisation est différent. Nous tenterons de modéliser les résultats obtenus, à l'aide de simulations numériques basées sur le modèle des paires IV, présenté à la section 2.2.3 [38] [37].

#### **4.1 Description du modèle**

Avant de plonger dans la présentation des résultats et leur discussion, nous allons présenter le modèle auquel seront comparées les données expérimentales. Ce modèle, brièvement décrit dans l'article, présenté à la fin du présent chapitre (section 4.2), sera décrit en détail dans cette section. Il s'agit d'un modèle de type Monte-Carlo, capable de reproduire la séquence implantation, suivie de la mesure de nanocalorimétrie. En effet, nous avons besoin d'un modèle qui puisse prédire la production et le recuit de défaut sur des échelles de temps de l'ordre de la minute, pour un nombre d'atome pouvant contenir les défauts générés par le passage d'un ion de moyenne énergie. Ceci exclut d'entrée de jeu l'utilisation de techniques numériques très précises, mais très coûteuses en temps de calcul, comme la dynamique moléculaire (MD) pour effectuer la totalité du calcul. L'objectif du modèle que nous avons conçu, est de confronter une théorie selon laquelle la dynamique des défauts induits par implantation ionique peut être décrite en se basant sur le comportement d'un seul défaut appelé paire IV. La simplicité relative de cette théorie nous permet de concevoir un modèle pouvant prédire des mesures de

nanocalorimétrie.

Cette théorie a été décrite dans la section 2.2.3 ; nous reprendrons dans le présent paragraphe les points importants pour la compréhension de notre modèle. L'essentiel de notre modèle est basé sur un article, écrit par Marqués *et al.* [37], dans lequel les auteurs montrent qu'en considérant uniquement des paires IV, il est possible de reproduire, entre autres, le vaste intervalle d'énergie d'activation mesuré expérimentalement lors du recuit des défauts induits par implantation ionique. Bien que l'énergie nécessaire pour qu'une paire IV isolée regagne une configuration cristalline soit de 0.46 eV, les auteurs montrent que cette valeur augmente lorsqu'on rapproche des paires IV l'une de l'autre. On établit alors une relation entre l'énergie d'activation associée à l'annihilation et le nombre  $n$  de paires IV présentes dans le voisinage (voir équation 2.2).

#### 4.1.1 Caractéristiques requises du modèle

Commençons par établir de manière générale les quantités qui devront être prédites par le modèle afin de reproduire les courbes expérimentales. Nous mesurons à l'aide de la nanocalorimétrie, la quantité de chaleur  $Q$  relâchée par unité de température  $T$  en fonction de la température. Cette quantité s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dT}{dT} \sum_{i=1}^{n_b} \epsilon_i \frac{dN_i}{dT} \quad (4.1)$$

où  $n_b$  est le nombre total de types de défauts considérés,  $\epsilon_i$  l'énergie relâchée par un défaut de type  $i$  lors du recuit,  $dT/dt$  est taux de chauffage du calorimètre en fonction de la température et  $N_i$  le nombre de défauts de type  $i$  restant. Un modèle pouvant être comparé à nos résultats devra donc être en mesure de prédire le nombre de défauts présents à la suite d'une implantation en fonction des paramètres énoncés dans la section 2.1.4 et prédire le taux d'annihilation de défauts durant la mesure de nanocalorimétrie, et ce,



pour tous les types de défauts présents dans l'échantillon. Dans le cas des paires IV, il existe 13 types de défauts, chaque type représentant la coordination du défaut variant de 0 à 12. Dans les sous-sections qui suivent, nous verrons en détail comment déterminer chacune des quantités nécessaires à la simulation des courbes de nanocalorimétrie.

#### 4.1.2 Cellule de simulation

Étant donné qu'une paire IV est un défaut qui implique deux atomes voisins, il est judicieux de regrouper chaque atome du réseau du silicium (diamant) avec un de ses plus proches voisins et de considérer chaque regroupement de deux atomes comme un site qui pourrait potentiellement représenter une paire IV. On effectue ceci systématiquement pour tous les atomes du réseau diamant en considérant le réseau cubique face centrée (FCC), où chaque site du réseau qui contient deux atomes peut être soit dans l'état endommagé (en rouge à la figure 4.1) soit dans l'état non endommagé (en vert à la figure 4.1). Nous utiliserons le terme coordination du défaut, ou nombre de plus proches voisins défectueux, pour désigner le nombre  $n$  de paires IV, présent parmi les 12 sites les plus proches du réseau FCC. La figure 4.1b. montre une paire IV au centre de la figure entourée de ses 12 plus proches voisins. Trois de ces 12 plus proches voisins sont dans l'état endommagé, on dira que ce défaut a une coordination de 3 ou que  $n = 3$ . Dans notre modèle, la cellule simulée contient  $100 \times 96 \times 1000$  sites<sup>3</sup> dans le réseau FCC soit  $38.4 \times 37.63 \times 271.6$  nm<sup>3</sup> ou encore 19.2 millions d'atomes. Des conditions de périodicité ont été imposées pour les directions  $x$   $y$  tandis que le premier plan en  $z$  est considéré comme complètement défectueux et le dernier complètement cristallin.

#### 4.1.3 Création de défaut

Notre modèle utilise SRIM pour établir l'emplacement des défauts générés. Pour ce faire, on suppose que chaque paire IV créée correspond à un déplacement tel que calculé par SRIM. On suppose donc que chaque recul d'énergie supérieur à l'énergie de

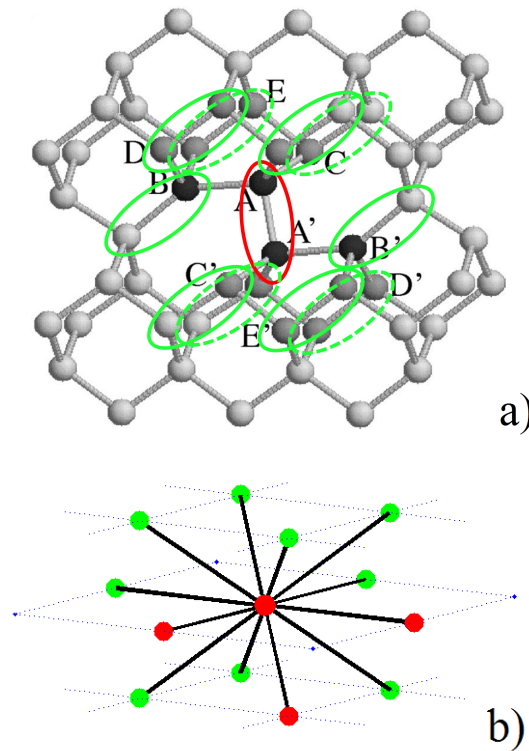


Figure 4.1 – a) Représentation d'un site défectueux (en rouge) et de 8 de ses 12 plus proches voisins non défectueux (en vert). D'après Marqués *et al.*[37] b) Une partie du réseau FCC utilisée dans notre modèle représentant une paire IV (en rouge au centre) et ses 12 plus proches voisins dont 3 sont dans l'état endommagé (en rouge).

déplacement  $E_{disp}$  crée une paire IV. Étant donné que SRIM ne considère pas de réseau cristallin (approximation de la phase aléatoire), chaque déplacement est assigné au site le plus proche appartenant au réseau FCC. Si le site le plus proche se trouve déjà dans l'état défectueux, le défaut est transféré à un plus proche voisin et si tous les plus proches voisins sont aussi dans un état défectueux, le déplacement est ignoré.

Une façon plus fiable de calculer la distribution des défauts, serait d'utiliser la MD, mais les simulations de MD sont très longues et lourdes. Il ne serait donc pas possible de générer de nombreuses cascades et nous serions limités aux basses énergies d'implantation. Le but est d'être capable de reproduire la génération de dommage, prévues par MD en utilisant SRIM avec la valeur de  $E_{disp}$  approprié. La valeur  $E_{disp}$  généralement

acceptée est de 15 eV pour la production d'une paire de Frenkel. Cependant, une étude de MD, montre que dans certaines conditions, il peut y avoir création de défauts dans le silicium lorsque l'énergie transférée est aussi basse que 1 eV [55].

Afin de déterminer la valeur de  $E_{disp}$  qui représente le mieux l'état des défauts créés par le passage d'un ion, nous avons comparé la structure des défauts, calculée par MD à celle calculée par SRIM en utilisant différentes valeurs de  $E_{disp}$ . On compare donc à la figure 4.2 la distribution des paires IV, par ion implanté, obtenue par MD avec celles de SRIM à différentes  $E_{disp}$ . Dans la cadre de notre modèle, une structure de défauts est équivalente à une autre si le nombre total de défauts est identique et si la distribution de défaut en fonction la coordination est la même. On répète l'opération pour plusieurs ions afin de mesurer la variabilité d'un ion à l'autre. La figure 4.2 montre les résultats obtenus pour le passage d'un ion à 3 keV. Chaque courbe représente la moyenne et l'écart type obtenu pour 1000 ions lorsque calculé par SRIM et 10 ions lorsque calculé par MD. On voit que la courbe avec  $E_{disp} = 3\text{eV}$  représente le mieux les défauts prédits par MD.

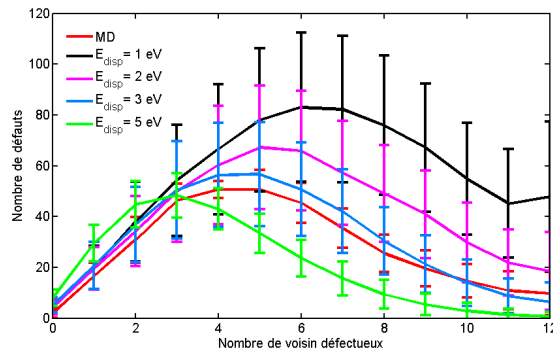


Figure 4.2 – Nombre de défauts en fonction du nombre de voisins défectueux suite au passage d'un ion à 3 keV basé sur un échantillon de 1000 ions pour les simulations SRIM et 10 pour les simulations MD

Le potentiel de Stillinger-Weber [58] a été utilisé pour effectuer les simulations de MD. Afin de tenir compte de l'interaction à courte portée qui joue un rôle important pour des problèmes qui implique l'implantation ionique, le potentiel a été modifié pour inclure l'interaction à deux corps du potentiel de Ziegler-Biersack-Littmark [24, 72]. La

cible de c-Si contient 324000 atomes et mesure  $160 \times 160 \times 250 \text{ \AA}^3$ . L'ion est implanté à RT en traversant le plan  $z$  avec un petit angle afin d'éviter des effets de canalisation. Des conditions de périodicité ont été imposées pour les directions  $x$  et  $y$  et la chaleur de la cellule est dissipée par un bain de Langevin [1].

Bien que l'accord entre SRIM avec  $E_{disp} = 3 \text{ eV}$  et les résultats de MD semble bon selon les résultats présentés à la figure 4.2, il est souhaitable d'évaluer l'impact réel que cela aura sur le résultat final d'une accumulation de dommage, en utilisant les défauts générés par les deux types de simulations. Ceci ne peut qu'être effectué à basse fluence car la durée des calculs de MD nous limite à 10 ions différents. Notre comparaison se fera à  $0,1 \text{ ion/nm}^2$  ce qui équivaut à bombarder notre cible avec 142 ions. Les résultats de MD utilisent donc plusieurs fois la même liste de défauts générés par un ion mais en implantant à différents endroits et suivant différentes orientations. La figure 4.3 montre le résultat final, c'est-à-dire la courbe de nanocalorimétrie simulée suite à la création de défauts créés selon les différentes méthodes. Nous verrons plus tard dans notre analyse que la différence entre la courbe obtenue d'après SRIM en utilisant  $E_{disp} = 3 \text{ eV}$  et celle obtenue d'après les résultats de MD est tout à fait négligeable. La même comparaison a été effectuée pour des ions de 10 keV, les conclusions tirées sont identiques. Nous extrapolerons ce résultat jusqu'à 80 keV, car une cellule suffisamment grande pour contenir un ion de 80 keV est hors de notre portée pour des simulations basées sur la MD. Cette extrapolation est cependant justifiée par le fait que les signaux de nanocalorimétrie à basse fluence ont la même forme à 10 et 80 keV. On s'attend donc à générer le même genre de structure de défauts par ion implanté. Chaque courbe présentée à la figure 4.3 ainsi que dans le reste du chapitre représente le résultat d'une simulation. Nous avons vérifié que la variation statistique pour une même simulation n'influence pas significativement le résultat final.

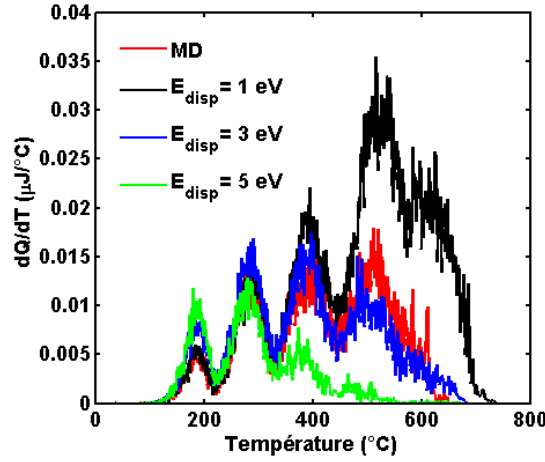


Figure 4.3 – Simulation de la chaleur relâchée en fonction de la température durant le recuit de défauts générés par différentes méthodes de calculs pour une cible implantée par des ions de silicium à 3 keV à une fluence de  $0.1 \text{ ion/nm}^2$ .

#### 4.1.4 Annihilation de défauts

Nous venons de présenter l'outil qui nous permettra de déterminer la position des paires IV générées par le passage de chaque ion. On suppose que chaque ion génère tout les défauts instantanément, puisque la durée d'une cascade est de l'ordre de  $10^{-11} \text{ s}$ , tandis que le temps entre le passage de chaque ion dans notre cible est de l'ordre de  $0,1 \text{ s}$ . Entre le passage de chaque ion, les paires IV générées sont soumises au recuit dynamique. Afin de tenir compte de cet effet, il est nécessaire d'établir le taux d'annihilation  $dN_i/dt$  pour chaque  $i$ .

Le taux d'annihilation nous sera donné par l'énergie d'activation  $E(n)$ , dont la relation avec le type de défaut est donnée par l'équation 2.2 [37]. Selon la distribution de Boltzmann, la probabilité que l'événement survienne est exprimé par :

$$P = e^{\frac{-E(n)}{k_b T}} \quad (4.2)$$

où  $k_b$  est la constante de Boltzmann. À partir de cette relation, on calcule la probabilité

que l'événement ne se produise pas durant un certain temps  $dt$ .

$$P(\bar{dt}) = (1 - e^{\frac{-E(n)}{K_b T}}) v dt \quad (4.3)$$

où  $v$  est la fréquence d'essai du système. Cette quantité représente le nombre de fois où le système tente d'effectuer le processus en question par unité de temps. Lorsqu'on considère un intervalle de temps suffisamment court tel que le produit  $v dt e^{\frac{-E(n)}{K_b T}}$  reste petit on calcule, en gardant uniquement les deux premiers termes de la série binomiale, la probabilité que l'événement survienne au moins une fois dans l'intervalle de temps  $dt$ .

$$P(dt) = 1 - P(\bar{dt}) \approx v dt e^{\frac{-E(n)}{K_b T}} \quad (4.4)$$

Ceci nous permet donc d'utiliser l'algorithme de Metropolis [40], afin de déterminer si un défaut survivra ou non au prochain intervalle de temps  $dt$ . L'algorithme consiste à tirer un nombre au hasard entre 0 et 1. Lorsque le nombre est supérieur à  $P(dt)$ , le défaut survit durant le pas de temps. En appliquant l'algorithme à tous les sites défectueux, on connaît la variation du nombre de défauts  $dN_i$  pour un temps  $dt$ . Le choix du  $dt$  sera discuté dans la prochaine section.

La fréquence d'essai  $v$  présente dans l'équation 4.4 sera déterminée en observant la vitesse de recristallisation d'une couche amorphe constituée de 29 couches de paires IV (7,9 nm) en effectuant des recuits isothermes à différentes températures. Les vitesses obtenues sont tracées dans un graphique d'Arrhenius (Fig. 4.4). Les simulations ont été effectuées entre 329 et 1000 °C. L'énergie d'activation obtenue est de 2,5 eV ce qui est plus petit que la valeur acceptée qui est de 2,70 eV [54]. L'écart entre les énergies d'activation se traduit par une différence de pente entre les deux droites. Le choix de  $v$  ne faisant qu'influencer l'ordonnée à l'origine, il est impossible de trouver une valeur de

$\nu$  qui fera en sorte que l'accord entre les deux courbes soit constant sur l'intervalle de température considéré. La valeur de  $\nu$  ( $8,4 \times 10^{14}$  Hz) a été choisie de façon à obtenir un bon accord à haute température (800 °C), car c'est autour de ces températures qu'on observe le plus d'évolution dans le signal mesuré.

Cette fréquence anormalement élevée par rapport à celle des phonons, qui est de l'ordre de 15 THz. Cette différence peut s'expliquer, au moins partiellement, par le fait que le défaut contient deux atomes ce qui augmente la multiplicité d'événements pouvant déclencher l'annihilation d'un défaut (facteur entropique). Ainsi, dans l'intervalle de temps correspondant à une oscillation atomique, le système peut tenter de s'annihiler plus d'une fois. Mais le fait que l'énergie d'activation soit inférieure à celle rapportée dans la littérature est le principal facteur qui explique une valeur de  $\nu$  élevée.

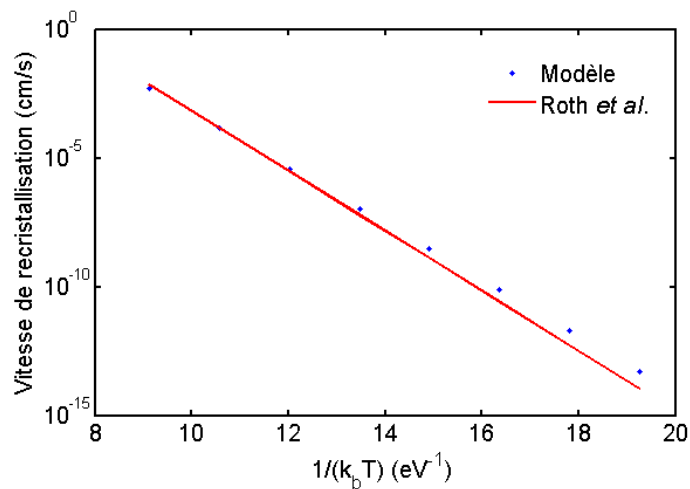


Figure 4.4 – Graphique d'Arrhenius obtenu à partir du modèle (points) en mesurant le temps nécessaire pour recristalliser 29 couches de paires IV (7.9 nm) avec une fréquence d'essai  $\nu = 8,4 \times 10^{14}$ . En trait plein, mesure effectuée par réflectométrie résolue en temps d'après Roth *et al.* [54]

#### 4.1.5 Justification du choix de $dt$

Le pas de temps est choisi de telle sorte que la probabilité d'annihilation du défaut le plus susceptible de s'annihiler soit de 0,25. De plus, afin d'accélérer les calculs, on considère un défaut dans le choix du  $dt$  seulement si ce dernier doit faire partie d'une famille contenant au moins 100 défauts. Ceci implique que durant un pas de temps plusieurs défauts s'annihileront. Ceci constitue une approximation car dès qu'un seul défaut s'annihile, il faudrait en principe recalculer la probabilité d'annihilation pour les plus proches voisins défectueux du défaut qui vient de disparaître. D'un autre côté, nous ne sommes pas intéressés par le détail de chacun des événements d'annihilation puisque nous comparons nos simulations à des mesures dont la résolution est de l'ordre du degré Celsius. Dans cette section, nous démontrerons que notre choix est une très bonne approximation.

Il existe une méthode appelée Monte-Carlo cinétique (KMC) [65] qui permet de calculer le  $dt$  nécessaire pour qu'il y ait un seul événement d'annihilation. L'événement est choisi au hasard parmi tous les événements possibles en pondérant la probabilité de chaque événement à l'aide de l'équation suivante :

$$dN_i/dt = v e^{\frac{-E(n)}{K_b T}} \quad (4.5)$$

Le  $dt$  est déterminé de la façon suivante :

$$dt = \frac{1}{\sum_{n=1}^{N_{tot}} v e^{\frac{-E(n)}{K_b T}}} \quad (4.6)$$

où  $N_{tot}$  est le nombre total de défauts présents dans la cible durant l'intervalle de temps  $dt$ . On compare, à la figure 4.5, les résultats obtenus à partir de la méthode KMC avec



ceux obtenus avec notre méthode pour une cible implantée avec des ions de silicium à 10 keV à une fluence de  $0.3 \text{ Si/nm}^2$ . L'accord entre les deux courbes montre que notre méthode est une approximation justifiée dans le cadre de cette étude. Notre méthode sera utilisée car elle permet d'effectuer le même calcul en moins de temps.

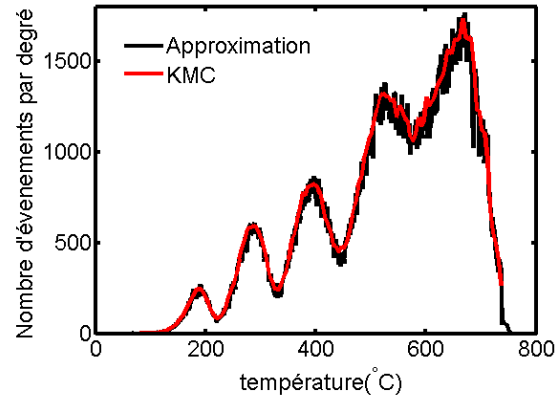


Figure 4.5 – Nombre d'événement d'annihilation par degré en fonction de la température tel que simulé en utilisant la méthode KMC et notre approximation pour un cible implantée avec des ions de silicium à 10 keV à une fluence de  $0.3 \text{ Si/nm}^2$ .

#### 4.1.6 Énergie relâchée par défaut annihilé

Jusqu'à maintenant, nous avons décrit les outils nous permettant de déterminer la quantité de paires IV présentes dans notre échantillon à chaque instant. Nous pouvons par exemple déterminer combien de défauts sont présents à la fin de l'implantation, en tenant compte du recuit dynamique. Durant la mesure de nanocalorimétrie, le problème est le même que durant l'implantation sauf qu'il n'y a plus de création de défauts et il faut tenir compte de la variation de température de l'échantillon. Un seul paramètre de l'équation 4.1 reste à déterminer afin d'être en mesure de simuler la mesure de nanocalorimétrie. Il s'agit de l'énergie relâchée par un défaut lorsqu'il s'annihile. Cette quantité a été estimée à 3,26 eV [9] par un calcul *ab initio* pour une paire IV isolée. Elle peut aussi être calculée à partir de données expérimentales. On sait que l'énergie de recristallisation est de 13,7

kJ/mol [53] ou de manière équivalente 0,28 eV/paire IV. Cette énergie, environ dix fois plus basse que celle d'une paire isolée, correspondrait, dans le cadre du modèle présenté ici, à l'énergie relâchée par une paire IV se trouvant à l'interface c-a (défaut entouré de 8 voisins défectueux).

Dans le but d'éviter l'introduction de paramètres ajustables, nous ferons l'approximation que chaque paire relâche 0,28 eV. Cette approximation devrait entraîner une sous-estimation du signal, car la plupart des événements impliquent des défauts entourés de moins de 7 voisins. La figure 4.6 montre le nombre d'événements d'annihilation par degré en fonction de la température durant la simulation d'une mesure de nanocalorimétrie, pour une implantation de  $0,3 \text{ Si/nm}^2$  à 10 keV. Des ondulations sont visibles sur l'ensemble des courbes. Nous discuterons de l'origine de ces oscillations dans la prochaine section. Pour le moment, notons que presque tous les événements (99 %) impliquent des défauts ayant entre 2 et 6 voisins défectueux et la moitié impliquent des défauts ayant entre 5 et 6 voisins défectueux. Lorsqu'on regarde le comportement en fonction de la température, on remarque que la contribution des défauts de faible coordination est plus importante à basse température. Ceci nous indique que l'approximation que nous venons d'introduire, pourrait sous-estimer le signal à basse température ( $< 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) par un facteur inférieur à 6, tandis qu'à haute température l'approximation devrait bien fonctionner.

À plus haute fluence, le nombre de sites défectueux augmente, ce qui diminue le nombre de défauts de faible coordination. On effectue la même démarche pour une fluence de  $7 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  à 10 keV. Les résultats illustrés à la figure 4.7 montrent bien cette différence. On voit, en effet, que presque tous les événements (98 %) impliquent des défauts ayant entre 4 et 8 voisins défectueux tandis que la majorité (66 %) des événements impliquent des voisins ayant 6 voisins défectueux. Ceci montre que l'approximation fonctionne mieux pour les plus hautes fluences.

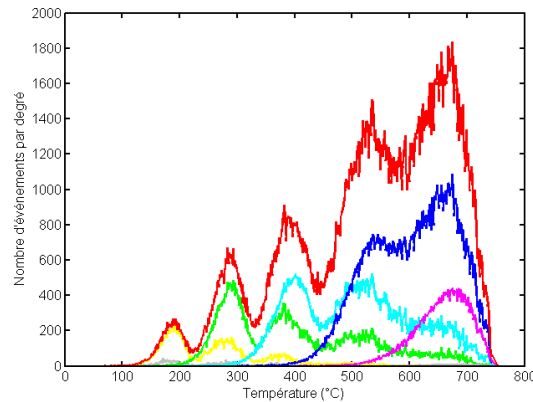


Figure 4.6 – Simulation nombre d’annihilations par degré en fonction de la température pour chaque type de défaut après une implantation de  $0,3 \text{ Si/nm}^2$  lors d’un recuit effectué à  $10^5 \text{ °C/s}$ .

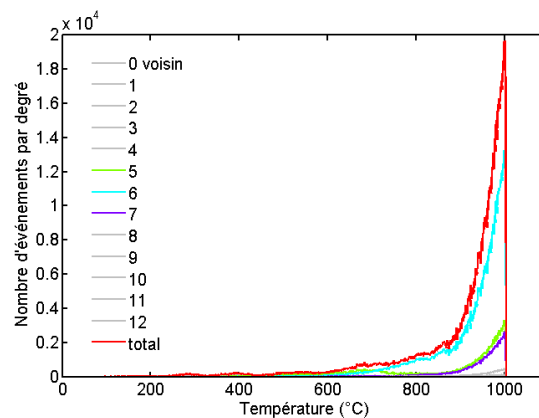


Figure 4.7 – Simulation du nombre d’annihilation par degré en fonction de la température pour chaque type de défaut après une implantation de  $7 \text{ Si/nm}^2$  lors d’un recuit effectué à  $10^5 \text{ °C/s}$ .

#### 4.1.7 Énergies d’activation discrètes

Comme nous venons de voir aux figures 4.6 et 4.7, l’annihilation des paires IV durant le balayage en température donne lieu à des oscillations. Ces oscillations sont dues au fait qu’il n’existe que 13 énergies d’activation différentes. Au fur et à mesure que la température augmente, de nouveaux défauts ont une probabilité non négligeable de s’annihiler. Lorsqu’un défaut s’annihile, les défauts voisins deviennent moins stables ce qui peut entraîner une cascade d’événements lorsque la déstabilisation des voisins restants

est suffisante pour provoquer leur annihilation. Ceci ne s'applique évidemment pas pour les défauts isolés. On observe ce phénomène à la figure 4.6 où on voit autour de 500 °C, par exemple, que l'annihilation des défauts ayant 5 voisins défectueux augmente le nombre d'événements de défauts ayant un nombre de voisins défectueux inférieur.

## **4.2 Ma contribution à l'article**

Ma participation à l'article qui suit est majeure. J'ai effectué toutes les mesures de nanocalorimétrie, en discutant à l'occasion avec M. Guihard. J'ai participé à l'écriture du programme de simulation et à la conception du modèle en collaboration avec F. Schiettekatte, S. Roorda et D. Smeets. La première version du programme a été écrite principalement par F. Schiettekatte mais j'ai effectué certaines modifications et tout ce qui concerne sa validation et l'analyse des résultats. Les simulations de MD ont été réalisées entièrement par J.-C. Pothier et L. Lewis. J'ai écrit la totalité du texte qui fut ensuite modifié par mes coauteurs. Au moment d'écrire ces lignes l'article était prêt à être soumis à l'éditeur de Physical Review Letters.

**Nucleation mechanism of the amorphous phase in self-implanted silicon****Y. Anahory, D. Smeets, M. Guihard, J.-C. Pothier, L.J. Lewis, F. Schiettekatte\****Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe(RQMP),**Département de physique Université de Montréal,**Case Postale 6128, Succursale Centre-ville,**Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada*

### 4.3 Résumé

La chaleur relâchée suite à des implantations de Si à 10 et 80 keV dans un échantillon de silicium monocristallin a été mesurée en fonction de la température durant des mesures de nanocalorimétrie allant jusqu'à 900 °C. Bien que les implantations engendrent un relâchement de chaleur étendu à basse température indépendamment de l'énergie d'implantation, deux comportements distincts concernant la nucléation de la phase amorphe ont été observés. Pour les implantations à 10 keV, un pic de recristallisation croît à une température fixe de 860 °C, tandis qu'à 80 keV, un pic apparaît progressivement et se décale vers les hautes températures en fonction de la fluence. La comparaison entre les mesures expérimentales et un modèle Monte-Carlo basé sur les paires interstitiel-lacune montre que l'accumulation et le recuit de défauts induits par implantation ionique ne peuvent pas être décrits correctement en considérant uniquement ce type de mécanisme.

### 4.4 Abstract

The heat release following 10 and 80 keV Si implantation in mono-crystalline Si is measured as a function of temperature during nanocalorimetry scans at up to 900 °C. While both implants feature a broad heat release at low temperature, two different behaviors are observed regarding nucleation of the amorphous phase. In 10 keV implants, a recrystallization peak grows at a fixed temperature of 860 °C, while at 80 keV, a peak progressively appears, shifting in temperature with increasing fluence. A comparison of these measurements to a Monte Carlo simulation based on the interstitial-vacancy pair model shows that damage accumulation and subsequent heat release is not well described by considering only this type of mechanism.

## 4.5 Article

Ion implantation is a non-equilibrium process which leads to complex structures. Hence, it allows studying the thermodynamics and kinetics of the formation of such complex structures in a controlled and systematic way. In monocrystalline Si (c-Si), the ion impacts induce damage, of which the accumulation, annealing and structural description are still under debate. The Frenkel pair model describes the damage in terms of isolated vacancies (V) and interstitials (I) [72]; in contrast, molecular dynamics (MD) simulations show that the majority of defects induced by the impact of a single ion of a few keV are found in the form of heavily-damaged zones commonly called amorphous pockets (APs) [10, 42]. It was recently found by dynamical density-functional calculations that recoils with energies as low as 50 eV result in the formation of such regions [7]. MD simulations also show that AP annealing proceeds in steps, with a wide range of activation energies that depend on the details of the APs' interface with the crystal [10]. APs therefore anneal over a wide range of temperature, as observed experimentally [15]. At higher fluence, damage accumulates to form a continuous amorphous layer that recrystallizes by solid phase epitaxial growth (SPEG) characterized by a single activation energy of 2.7 eV [54]. The mechanism behind the transition between damaged c-Si and the amorphous silicon (a-Si) pockets has still not been elucidated.

A popular model to account for damage accumulation was proposed by Marqués and coworkers [37]. It assumes that APs can be described by considering only one topological defect consisting of an IV-pairs. Also known as *bound defects*, IV-pair are similar to the bond-exchange defects used by Wooten, Winer and Weaire (WWW) to explore configuration space in order to generate a-Si models out of a perfect Si lattice [68]. They were never experimentally observed although by MD simulations showed that they can be formed by a purely ballistic process [59]. On the other hand, Valiquette and Mousseau have shown that a-Si relaxation involves many different mechanisms, or “events” [63].

While the WWW bond-exchange mechanism dominates relaxation, it represents (only) 20 % of all events. It was recently shown that considering the full set of relaxation events, one can account for the shape of the heat release curve observed in calorimetry experiments during the annealing of a-Si [26]. If applicable to APs, the variety of processes and configurations involved imply a broad and continuous distribution of activation energies.

Although, in the past years, fruitful theoretical work on damage accumulation has been carried out [7, 10, 26, 37, 42, 59, 63], new experimental results are needed in order to validate these theoretical models. In this letter, we present nanocalorimetry (NC) measurements of the annealing of low-energy implantation damage in c-Si that provides a new set of experimental data that can be directly compared to any model able to compute the energy involved in the annealing mechanism. The results show the dependence of the nucleation of the amorphous phase on the implantation energy. The comparison to the IV-pair model shows that, while the model grasps some features of the NC signal evolution, significant discrepancies are observed indicating that a model based only on IV-pairs is incomplete.

NC measures the release or absorption of heat as a function of temperature in thermodynamic and kinetic processes occurring at the nanoscale. The technique is described in details in Refs. [20, 28]. It has been used recently to investigate damage annealing at low implantation energies and fluences in a-Si [39] and poly-Si [27]. The recent development of a NC device featuring a c-Si thin strip [3] allows us to extend this work to c-Si. Furthermore, the new device features a better signal-to-noise ratio at high temperature allowing measurements up to 950 °C, at least. This device consists of a low-stress, 250 nm thick SiN<sub>x</sub> membrane supported by a 300  $\mu$ m thick silicon frame. On top of the membrane, a Pt strip is used to measure the temperature and heat the sample. Underneath the membrane, a 330 nm thick c-Si layer located and aligned with the heating strip. Heating rates of 10<sup>5</sup> °C/s are achieved, converting the small amounts of heat released during damage annealing into measurable power.



The silicon layer was implanted at room temperature (RT) at fluxes of 0.006 and 0.015  $\text{Si}^-/\text{nm}^2\text{s}$  for the 80 and 10 keV implantations, respectively. The current was measured and integrated in real time with a systematic error better than 20 % between different experiments, although the relative uncertainty is much smaller within a given series of implantations. A slit was used in order to implant the c-Si sample without damaging the  $\text{SiN}_x$  membrane. For the 10 keV implants, the whole sensitive area of the sample ( $2.75 \text{ mm}^2$ ) was used in order to maximize the signal to noise ratio, while only the central half of the strip, where the temperature is more uniform [3], was implanted at 80 keV. The results for 80 keV implants have therefore been scaled up by 2.3 to allow direct comparison with the 10 keV implants.

Figure 4.8 shows the heat release per unit temperature,  $dQ/dT$ , as a function of temperature after implantation at 80 and 10 keV for a series of fluences. The observed continuous heat release over a wide temperature range signals the existence of a broad distribution of activation energies [27, 39]. The data for the 80 keV implants, Fig. 4.8(a), shows that, at low fluence ( $<1 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ ), most defects are annealed below  $600^\circ\text{C}$ . The  $dQ/dT$  curves gradually increase in amplitude and width with increasing fluence. A turning point is observed at a fluence  $\sim 2 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ , where a shoulder appears at high temperature, attributed to the increased thermal stability of defects at larger fluence caused by a higher defect density. At this point the amplitude of the low temperature ( $200\text{-}600^\circ\text{C}$ ) heat release reaches saturation. For higher fluences, the shoulder transforms into a peak. It is first clearly observed at  $815^\circ\text{C}$  for a fluence of  $2.9 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  and shifts to higher temperatures with increasing fluence, stabilizing to  $933^\circ\text{C}$  for fluences above  $10 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  (Fig. 2). This peak is associated with the SPEG of an a-Si layer on c-Si [52].

These measurements suggest that damage, produced in a 130 nm thick layer (according to SRIM [72]) initially consists of complex structures such as APs surrounded by crystalline material. With increasing fluence ( $2\text{-}10 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ ) these structures merge to form a structure with higher stability but still containing crystalline material facilita-

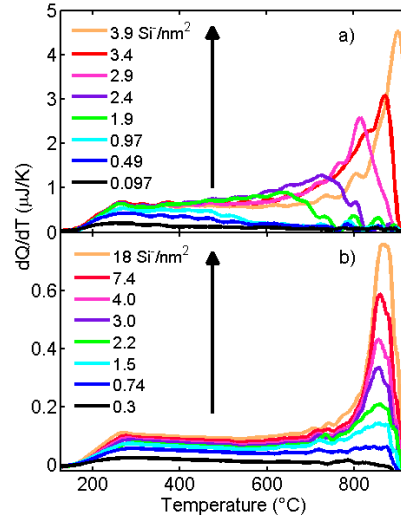


Figure 4.8 – (color online) Heat release during damage annealing after implantation at (a) (80) and (b) 10 keV as a function of temperature for various fluences, as indicated.

ting the recrystallization. A continuous amorphous layer finally forms, appearing in the measurement as a relatively sharp peak associated with a single activation energy. The evolution from heat released at rather low temperatures for low fluences ( $<2 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ ) to the emergence of a peak that shifts to higher temperatures in the intermediate regime ( $2\text{-}10 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ ) clearly demonstrates that the activation energy distribution depends on the size and connectivity of AP regions.

Measurements carried out for 10 keV implants show a slightly different behavior at low fluences, as can be appreciated from Fig. 4.8(b) : below  $0.3 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  a broader  $dQ/dT$  curve spans the temperature spectrum up to about  $830^{\circ}\text{C}$ . At higher fluences, a recrystallization peak develops at about  $860^{\circ}\text{C}$ , increases in amplitude with fluence, but does not shift in temperature. The nucleation of the amorphous phase clearly follows a different path compared to that for 80 keV implants, as we discuss below.

The saturated  $dQ/dT$  around  $300^{\circ}\text{C}$  is 6 times higher for 80 keV implants compared to 10 keV implants, indicating that the amorphous layer created by the 80 keV implant is 6 times thicker. This is in excellent agreement with the fact that the full width at half

height of the damage profile predicted by SRIM is 130 and 22 nm (ratio = 5.9) for 80 and 10 keV, respectively.

The difference in recrystallization peak temperature between the two sets of experiments could be related to the systematic error in the temperature calibration of the nanocalorimeter sets used. It varies from 10 °C at 300 °C to up to 60 °C around 700 °C [3]. But the difference in the peak position is certainly also a consequence of the thinner a-Si layer produced by 10 keV ions, which will complete recrystallization at lower temperature.

Interestingly, the recrystallization peak at 10 keV starts to develop at a fluence 30-40 % of that at which a shoulder appears at high temperature for 80 keV implants. This is in contrast to the fact that SRIM predicts the same damage per ion per unit depth within 4%. It shows that dynamic annealing is more effective during 80 keV implantations since more displacements per affected volume are required to amorphize the material. We suggest that this is due to more dispersed collision cascades induced by the higher energy ions. As the collision cross-section decreases with increasing energy, APs are generated over a laterally wider area by 80 keV ions or their primary knock-ons. Projected onto the one-dimensional depth axis, it results in a similar damage density per unit depth than for 10 keV ions, but with actually less connectivity between damaged regions and more crystalline material remaining around them, leaving more ground for dynamic annealing of these regions.

This interpretation is reinforced by the difference in the signal shape evolution between 10 and 80 keV. The former produces more compact damage, with easily overlapping APs within the cascade volume, which characteristic length ( $\sim 10$  nm [72]) is only an order of magnitude larger than a typical AP [42]. Since a 10 keV ion may generate dozens of such highly connected damages regions, it results in direct, heterogeneous amorphisation [45] above a threshold fluence of  $0.74 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ . On the other hand, 80 keV ions produce sparse structures over a much larger volume, resulting in

initially small, unstable damage structures surrounded by crystalline material that easily triggers recrystallisation. Damage produced by new, incoming ions at fluences 2–10 Si/nm<sup>2</sup> gradually stabilizes these structures which eventually coalesce to form a continuous amorphous layer. This regime can be viewed as homogeneous nucleation [45] of the amorphous phase where the building blocks are APs rather than point defects, the transition occurring over a relatively wide range of fluences, as observed in Fig. 4.8(a). APs density is therefore a critical factor for damage accumulation.

In order to gain better insight into the mechanisms at play, in particular those leading to the transition between damaged c-Si and a-Si and to the difference between low and medium energy implants, we compare our results to the predictions of a damage accumulation and annealing Monte Carlo model based on the IV-pair model proposed by Marqués [37]. Contrary to full MD simulations, this model is capable of simulating annealing processes over experimental timescales. Since two nearest-neighbour atoms are involved in the representation of an IV-pair, our implementation of this model considers a face centered cubic (fcc) lattice of atom pairs. Each fcc lattice site represents two Si atoms either in the normal substitutional state or in a damaged IV-pair state. Each site will therefore be referred to as undamaged or damaged, respectively. In order to determine which site is damaged after an ion impact, the model uses as input the list of vacancies predicted by SRIM for thousands of different cascades at up to 80 keV. Since SRIM does not consider the lattice structure, a vacancy is assigned to the nearest lattice site. If the site is already in the damaged state, the defect is transferred to one of its 12 nearest neighbours ; and if all neighbours are already damaged, the defect is discarded.

One difficulty is to properly set the displacement energy,  $E_{\text{disp}}$ . In SRIM, ions with an energy smaller than  $E_{\text{disp}}$  are considered to dissipate their remaining energy as heat. It is known from MD calculations that defects can be generated when the energy transferred to an atom is as low as 1 eV [55]. This energy threshold, well below the accepted value to create a full atom displacement ( $\sim 15$  eV for Si[72]), represents a necessary

but not sufficient condition to generate a defect. In order to find the appropriate value of  $E_{\text{disp}}$ , we compared the damage density and distribution obtained from 10 different MD simulations — using the Stillinger-Weber potential modified with the two-body Ziegler-Biersack-Littmark potential for short range interactions — to those obtained from SRIM using different values of  $E_{\text{disp}}$ . The comparison was performed for 3 and 10 keV ions at a fluence of  $0.1 \text{ Si/nm}^2$  using MD cascades after 60 ps. The best agreement between both calculations was found for  $E_{\text{disp}} = 3 \text{ eV}$ .

In the MC model, ions are implanted at fluxes corresponding to experiment; the defects are submitted to dynamic annealing during and after implantation using a Boltzmann factor  $\nu e^{-E_{\text{act}}/kt}$  where the activation energy  $E_{\text{act}}$  depends on the number  $n$  of damaged nearest neighbours [37] :

$$E_{\text{act}}(n) = \begin{cases} 0.6 + 0.2n + 0.0012n^3 & 1 \leq n \leq 12 \\ 0.43 & n=0 \end{cases} \quad (4.7)$$

The prefactor of the Boltzmann distribution was set to  $\nu = 8.4 \times 10^{14} \text{ Hz}$  so that a fully damaged layer would recrystallize in the measured time at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [54]. The simulation cell consists of  $100 \times 96 \times 1000$  sites (19.2 million atoms — each site bears two atoms), corresponding to a  $38.4 \times 37.63 \times 271.6 \text{ nm}^3$  cell. Periodic boundary conditions were imposed laterally and the surface layer was considered as fully damaged while no ions reached the last layer. The timestep  $\Delta t$  was chosen so that defects with the lowest activation energy have a probability  $\Delta t \nu e^{-E_{\text{act}}/kt} < 0.25$  to anneal in one timestep. At each step, for each damaged site, the number of damaged neighbouring sites is determined and used to compute  $E_{\text{act}}$  for that site according to Eq. (4.7). This  $E_{\text{act}}$  is then used to determine if the IV-pair is annealed or not. Variation of the simulation cell size as well as time step over an order of magnitude did not show significant changes in the results. Finally, in order to compute  $dQ/dT$  from the annealing rate of IV-pairs provided by the

model, the amount of heat released by each IV-pair upon annihilation is needed. For a plane shaped crystalline-amorphous interface (8 damaged neighbours), a recrystallization heat of 13.7 kJ/mol has been reported [52], which yields 0.28 eV/IV-pair ; this the value we used in our simulations.

The results of our model for  $E_{\text{disp}} = 3$  and 15 eV are presented in Fig. 4.9, together with the experimental data for 80 keV implants. It is seen that  $E_{\text{disp}} = 15$  eV yields better agreement with experimental data at fluences higher than  $2 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  while at lower fluences the simulation does not reproduce the temperature span of the measured signal. The model also reveals the appearance of a recrystallization peak (at  $4 \text{ Si}/\text{nm}^2$ ) that shifts towards higher temperatures as fluence increases to  $10 \text{ Si}/\text{nm}^2$ . According to our model, this shift is due to the increased density of IV-pairs which stabilizes the damaged layer. The signal simulated with  $E_{\text{disp}} = 3$  eV predicts a similar evolution and better reproduces the data at low fluence, but predicts the appearance of a recrystallization peak at much lower fluence ( $< 2 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ ). All the simulated curves exhibit strong oscillations which are an artifact of our model — they originate from the 12 discrete activation energies used. The resolution of our measurements is sufficient to resolve such peaks, would they exist.

It must be pointed out that our model also predicts that the peak shifts with fluence for 10 keV implants (not shown) while this is not observed experimentally. This indicates that the nucleation behaviour observed at 10 keV is not properly described by the model. In addition, the peaks are not observed at the correct temperatures indicating that, as implemented here, the activation energies proposed in Ref. [37] cannot explain our results.

Other noticeable discrepancies are observed in Fig. 4.9 between the model and experiment. For example at  $0.1 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  for  $E_{\text{disp}} = 15$  eV, the simulated signal clearly underestimates the amount of heat released in the measured signal. As we previously pointed out, this is explained by damage generation below this displacement energy. Surprisin-

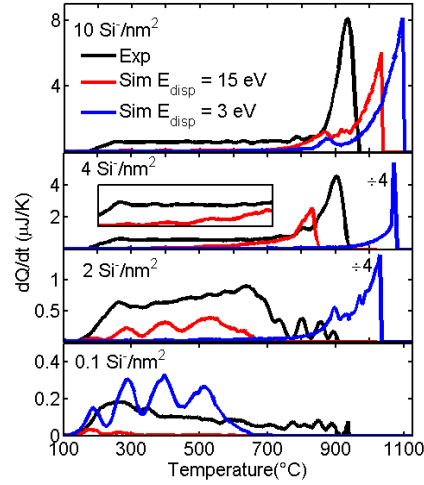


Figure 4.9 – Measured (dashed lines) and simulated (thick and thin solid lines) heat release during damage annealing after ion implantation at 80 keV at the fluences indicated. Indicated curves were divided by 4 for clarity.

gly, it is adequate to reproduce some experimental features at intermediate fluences ( $2 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ ). For  $E_{\text{disp}} = 3 \text{ eV}$ , a better match is found at low fluences as heat is released over a temperature range similar to the measurement, but the amount of defects is clearly overestimated at intermediate fluences as a recrystallization peak is observed at  $2 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ .

Additionally, at high fluences ( $>2 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  for  $E_{\text{disp}} = 3 \text{ eV}$ ) the low temperature part of the simulated curve tends to decrease (Fig. 4.9, inset) since almost no damaged site with a low number of damaged neighbouring site exist. The measurements do not show this decrease as they rather show a heat release typical of a structural relaxation in a-Si [39, 52], a phenomenon not taken into account by this IV-pair picture. Still, we learn from this comparison that the activation energy must depend on the size and connectivity of the damaged regions, but the details of this dependence remains to be established.

In conclusion, NC experiments show how ion implantation induced defects evolve from structures with a low thermal stability to more stable structures with higher activation energies. The nucleation of the amorphous phase is characteristically different

for 10 and 80 keV implants, the latter showing a process compatible with homogeneous nucleation while the former shares characteristics with heterogeneous nucleation. A key feature for damage dynamics is the AP density. A model based on IV-pairs annealing grasps some features observed in experiments, but shows various discrepancies indicating that a more complete set of mechanisms is required to correctly describe the process.

The authors are grateful to S. Roorda for fruitful discussion, to L. Godbout, X. Peraton and R. Gosselin for their excellent technical assistance, M. Skvarla and P. Infante of the Cornell Nanofabrication Facility, as well as M. H. Bernier and P. Vasseur of École Polytechnique de Montréal for their assistance with NC fabrication. This work benefited from the financial support of NanoQuébec, the Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies and the Natural Science and Engineering Research council of Canada

#### 4.6 Résultats à 10 keV

La comparaison entre notre modèle et les expériences réalisées à 10 keV ne sont pas incluses dans l'article présenté dans la section précédente. La figure 4.10 montre les mesures ainsi que les simulations à quatre fluences différentes. Bien que nous ayons montré à la section 4.1.3, que la valeur de  $E_{disp}$  qui corresponde le mieux aux résultats de MD est autour de 3 eV, nous avons aussi effectué des simulations en considérant  $E_{disp} = 15$  eV afin d'étudier l'influence de ce paramètre.

On observe qu'à  $0,3 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  les courbes simulées en utilisant  $E_{disp} = 3$  eV s'étendent sur un intervalle de température comparable à ce qui a été mesuré. Par contre l'amplitude du signal est deux fois trop grande. De plus, à  $1,5 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  le pic de recristallisation prédit par notre modèle est bien plus prononcé que celui qui a été mesuré. Ce pic se décalera vers les plus hautes températures. Ce phénomène de décalage a été observé pour des expériences réalisées à 80 keV mais pas à 10 keV. Étant donné que notre modèle prédit un pic plus prononcé à  $1,5 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  et de façon générale des courbes d'amplitudes



trop élevées, il est justifié de penser que notre modèle surestime la production de paires IV.

Nous avons augmenté la valeur d' $E_{disp}$  à 15 eV afin de sous-estimer délibérément la production de paires IV. On voit, tel qu'attendu, qu'à  $3 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  la courbe prédite par notre modèle sous-estime la quantité d'énergie relâchée durant le recuit. Par contre, en augmentant la fluence, le modèle est en relativement bon accord avec les mesures. Ceci nous indique que même lorsqu'on diminue délibérément la production de paire-IV par ion, l'accumulation de défaut se fait trop rapidement par rapport à la fluence.

Les résultats présentés à la figure 4.10 mènent aux mêmes conclusions que celles tirées dans l'article (section 4.2), en faisant la comparaison avec les résultats obtenus pour des implantations réalisées à 80 keV. Il semble évident après avoir montré les multiples désaccords entre notre modèle et nos mesures que l'accumulation et le recuit de défauts induits par implantation ionique ne peuvent pas être décrits par un modèle qui considère comme unique mécanisme les paires IV. Cependant, le modèle reproduit les tendances observées dans l'évolution du signal en fonction de la fluence. Par exemple, on voit qu'à basse fluence le relâchement de chaleur a lieu plutôt à basse température et qu'à haute fluence un pic apparaît à une température qui dépend de la fluence. Ceci nous laisse croire qu'un modèle qui tiendrait compte de la densité des défauts pourrait être en mesure de décrire les mesures que nous avons effectuées.

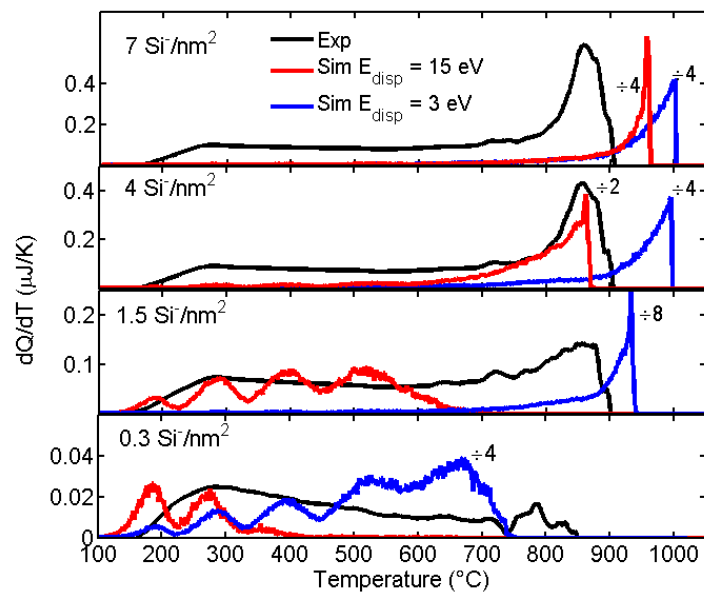


Figure 4.10 – Courbes mesurées (noires) et simulées (bleues et rouges) de la chaleur relâchée suite à une implantation de 10 keV aux fluences indiquées. Afin de mettre les différentes courbes à la même échelle, certaines courbes ont été divisées par un facteur.

## CHAPITRE 5

### IMPLANTATION DANS LE SILICIUM AMORPHE

Contrairement au silicium cristallin (c-Si), le silicium amorphe (a-Si) ne possède pas de structure périodique à grande échelle à cause de la distorsion des angles de liaison interatomique. Cela dit, certaines caractéristiques comme le nombre de plus proches voisins sont similaires pour les deux phases. Le a-Si existe sous divers états de relaxation qui dépendent de l'histoire thermique de l'échantillon. Il est possible de relaxer un échantillon en effectuant un recuit thermique et il est possible de le *dérelaxer* par implantation ionique [39] [52]. Nous avons vu au chapitre précédent que l'implantation ionique génère des défauts dans le c-Si. La question qui se pose est la suivante : quelle est la similitude entre le processus de dérelaxation/relaxation dans le a-Si et la création/annihilation de défauts dans le c-Si ? Autrement dit, quels types de défauts est-il possible de générer dans une structure désordonnée et comment ces défauts se comparent avec ceux qui peuvent être générés dans un matériau constitué des mêmes atomes, mais dans un état ordonné ? Nous nous questionnerons plus précisément sur l'existence de défauts ponctuels de type lacune et interstitiel dans le a-Si. Étant donné que la structure locale est similaire dans les deux phases, notamment une coordination proche de 4, on peut imaginer qu'un défaut ponctuel existe dans un matériau amorphe. Des mesures de spectroscopie Mössbauer [64] semblent indiquer que des lacunes existent dans le a-Si obtenu par implantation ionique. Dans ce chapitre nous aborderons ce problème en utilisant la nanocalorimétrie.

Au moment d'écrire cette thèse, certaines expériences nécessaires à l'écriture d'un article sur ce sujet n'ont pu être réalisées faute de temps. Les expériences manquantes ainsi que l'article seront réalisés après la publication de cette thèse, nous présenterons ici une partie des résultats qui feront part d'un futur article.

## 5.1 Démarche expérimentale

Afin de mettre en évidence la différence entre les défauts induits dans le c-Si et ceux induits dans le a-Si, il est important de générer les défauts les plus simples possible. Il faudrait éviter, par exemple, d'implanter le c-Si à une fluence amorphisante. Une première condition est donc d'étudier les défauts générés à la plus basse fluence possible selon la limite de sensibilité de la nanocalorimétrie. Nous implanterons des ions légers tels que l'hydrogène, l'hélium et le carbone à basse énergie de façon à promouvoir la création de défauts ponctuels par rapport aux traces amorphes pouvant être générées par le passage d'un seul ion lourd (voir section 2.3.3). Cette condition sera mise de côté dans de futures expériences afin de comparer le recuit de traces amorphes à la relaxation du a-Si. Finalement nous réaliserons nos implantations et nos mesures à la plus basse température possible de façon à mesurer l'annihilation des défauts les plus simples qui pourraient ne pas survivre au recuit dynamique à plus haute température. Cette condition nous permettra par le fait même d'avoir plus de signal à plus basse fluence.

Les trois séries de mesures ont été effectuées dans le c-Si en implantant un type d'ion (H, He ou C) dans un nanocalorimètre n'ayant pas été utilisé auparavant afin d'assurer une bonne qualité cristalline. Nous avons étudié des fluences allant de 0,001 à 5 ion/nm<sup>2</sup> à des flux variant entre 1 et 10<sup>-4</sup> ion nm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. La mesure de la fluence a été effectuée en intégrant le courant mesuré en temps réel sur le porte échantillon avec une erreur systématique estimée à moins de 10 %. Toutes les mesures effectuées à différentes fluences ont été réalisées sur le même calorimètre pour chaque type d'ion.

Après avoir effectué une série d'expériences sur le c-Si, on amorphise la couche de c-Si présent sur le même nanocalorimètre afin d'effectuer les mesures sur le a-Si. L'avantage d'utiliser le même nanocalorimètre est de faciliter la comparaison des mesures réalisées sur les deux échantillons. On amorphise l'échantillon à l'aide d'un faisceau de silicium à une énergie réglée de façon à ce que la couche amorphisée englobe la région

impliquée dans les expériences. La fluence de silicium implantée est de  $30 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  à une température inférieure à  $-100^\circ\text{C}$  selon la mesure de résistance de la bande de platine située de l'autre côté du nanocalorimètre. Pour la série d'expériences effectuées avec l'hélium, l'amorphisation s'est faite à la température de la pièce avec une fluence de  $25 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ .

Durant l'implantation, les nanocalorimètres sont fixés à un porte échantillon refroidi à l'azote liquide. La température d'implantation mesurée durant l'implantation est de  $-140 \pm 20^\circ\text{C}$  et la pression dans la chambre était inférieure à  $10^{-7}$  Torr. Les mesures de nanocalorimétrie ont été effectuées *in situ* environ 30 s après la fin de l'implantation. En raison du recuit dynamique limité par la basse température, nous sommes en mesure d'avoir de l'information sur le recuit des défauts à partir de  $-110^\circ\text{C}$ . Un relâchement de chaleur est mesuré durant la première mesure de nanocalorimétrie réalisée après l'implantation, alors que les 9 mesures subséquentes ne montrent aucun relâchement de chaleur mesurable.

La fluence cumulée durant toutes les implantations réalisées sur un même nanocalorimètre a été limitée à  $25 \text{ ion}/\text{nm}^2$  soit environ 1 % at. afin de ne pas introduire une quantité significative d'impuretés dans l'échantillon. Bien que chaque mesure ait été effectuée en chauffant l'échantillon jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ , certains défauts peuvent persister d'une mesure à l'autre. Des mesures témoins réalisées au début et à la fin de chaque série d'expériences permettent d'évaluer l'influence des défauts résiduels accumulés d'une mesure à l'autre sur le signal mesuré.

## 5.2 Résultats

### 5.2.1 Hélium

Commençons par décrire les résultats obtenus pour les implantations d'hélium à 10 keV dans le c-Si. Les résultats sont présentés à la figure 5.1. Chaque courbe représente la

chaleur  $Q$  relâchée par unité de température  $T$  en fonction de  $T$  à la suite d'une implantation d'He à différentes fluences. On observe clairement pour les fluences entre 0,010 et 1,6 He<sup>+</sup>/nm<sup>2</sup> la présence de 3 pics dont le maximum est situé à  $-50 \pm 10$ ,  $-10 \pm 5$  et  $53 \pm 1$  °C pour les pics 1, 2 et 3, respectivement (numérotés sur la figure). L'intervalle indiqué pour chaque température ici tient uniquement compte de la variabilité enregistrée (réelle ou non) d'une mesure à l'autre et ne représente pas l'erreur systématique de l'échelle de température qui est typiquement autour de 10 °C pour cet intervalle de température. On observe aussi une décroissance du signal relativement abrupte autour de 200 °C (numéro 4). La région numéro 5 est caractérisée par une petite bosse assez élargie qui est plutôt visible à haute fluence. Finalement, on observe un relâchement de chaleur étendu sur l'intervalle de température mesuré et qui se superpose aux pics que nous venons de mentionner. La courbe noire en pointillée représente le relâchement simulé en supposant des mécanismes unimoléculaires et sera discutée plus bas.

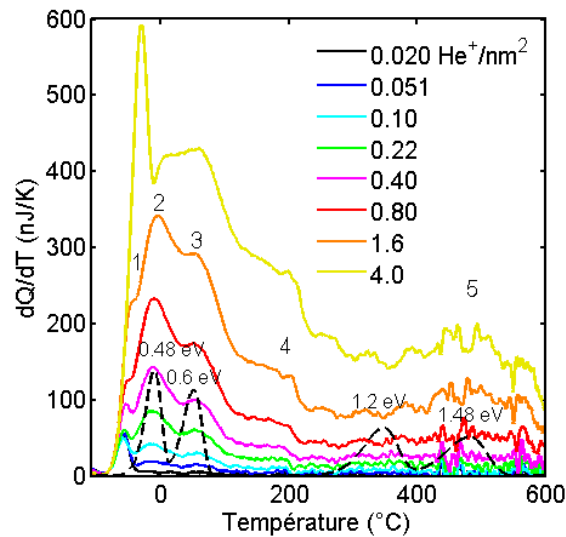


Figure 5.1 – Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à des implantations d'hélium en fonction de la température à différentes fluences dans un échantillon de c-Si. La ligne noire en tirets représente le signal simulé pour 4 énergies d'activation en supposant une dynamique unimoléculaire avec une fréquence d'essai de 15 THz.

Penchons-nous sur la nature du premier pic. Une méthode permet de faire ressortir

les principales caractéristiques d'une courbe de nanocalorimétrie est de tracer la dérivée du voltage aux bornes du NC par rapport à sa température ( $dV/dT$ ) en fonction de la température[20]. Cette méthode est peu précise, car elle ne tient pas compte des corrections nécessaires. Cette méthode permet néanmoins de faire ressortir la contribution du signal venant de chacun des NC. La figure 5.2 montre le  $dV/dT$  pour les deux NC lors de l'expérience et lors de la ligne de base. Normalement, le NC référence doit fournir le même signal pour la ligne de base et l'expérience. Or, on voit bien qu'il y a un pic lors de l'expérience. Ce pic dans le voltage correspond à la température du premier pic dans la chaleur relâchée et est causé par une réaction endothermique mesuré sur le NC de référence. Le premier pic est donc un artefact qui provient d'une réaction endothermique sur le nanocalorimètre de référence qui est perçu, compte tenu du caractère différentiel de la mesure, comme un relâchement de chaleur dans le nanocalorimètre échantillon. Ceci pourrait être causé par de la condensation qui à eu lieu sur le nanocalorimètre référence durant l'implantation. Cette condensation n'aurait pas eu lieu sur le calorimètre échantillon, à cause de l'énergie déposée par le faisceau d'ions. Pour cette raison, nous ne tiendrons pas compte de ce pic.

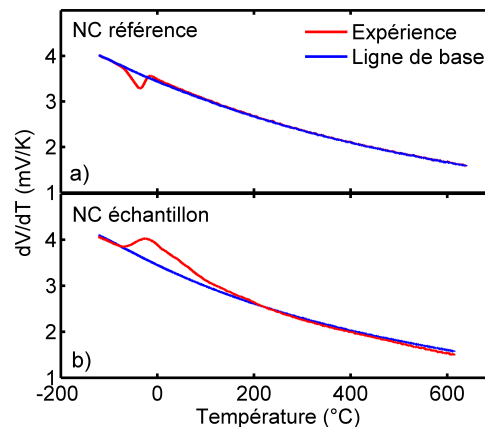


Figure 5.2 –  $dV/dT$  mesuré durant la ligne de base et durant l'expérience pour le NC référence (a) et le NC échantillon (b)

La discontinuité observée dans la région 4 de la figure 5.1 est considérée comme

suspecte. En effet un artefact dont l'origine est encore inconnue qui se situe autour de cette température a été observé sur des mesures de systèmes connus. Cependant, l'évolution de la discontinuité en fonction de la fluence laisse croire qu'il pourrait s'agir d'une mesure réelle. D'autres mesures seront nécessaires afin de déterminer la véracité de cette partie de la courbe.

En divisant les courbes obtenues pour les fluences entre 0,002 et 1,6  $\text{He}^+/\text{nm}^2$  par la fluence implantée, on remarque que toutes les courbes se superposent entièrement. Ceci nous indique que dans cet intervalle de fluence il y a peu de chevauchement de cascades, chaque ion génère le même type de défauts et en même quantité. La courbe obtenue à 1,6  $\text{He}^+/\text{nm}^2$  a une amplitude légèrement plus faible par ion implanté que les précédentes ce qui indique que certains ions génèrent moins de défauts car ils atteignent une région déjà endommagée par un autre ion au cours de la même implantation. Autrement dit, les cascades de collisions générées commencent à se chevaucher. À 4  $\text{He}^+/\text{nm}^2$  la structure des défauts obtenue change puisque les pics 2 et 3 se confondent en un seul pic et que l'amplitude n'est pas 2,5 fois plus élevée que la courbe précédente qui est obtenue pour une fluence 2,5 fois plus basse. Ceci implique que les défauts générés par le passage d'un ion commencent à interagir avec les défauts générés par un autre ion.

La courbe en noire pointillée tracée à la figure 5.1 représente le relâchement de chaleur en supposant des processus unimoléculaires avec une fréquence d'essai de 15 THz à quatre énergies d'activation différentes. La première énergie d'activation est très proche de la valeur qui correspond à la migration des lacunes qui est de 0,5 eV selon Ramamoorthy *et al.* [49]. Le processus à 0,6 eV n'a pas encore été identifié. Les deux autres processus sont ceux observés par Poirier *et al.* par DSC (section 2.5). Le processus à 1,2 eV est associé à la migration de bilacunes tandis que le processus à 1,48 eV n'a pas été identifié. Les données expérimentales peuvent inclure ces 4 processus dans leur description, mais il y est clair que d'autres processus ont lieu en même temps. Cela dit, les processus à 0,48 et 0,6 eV relâchent assez d'énergie pour ressortir par rapport aux autres



processus en générant les pics 2 et 3. Le processus à 1,48 eV est légèrement visible et correspond au pic 5. Le processus à 1,2 eV est complètement noyé par le reste du signal.

Les mesures à basses fluences ont été répétées après avoir effectué ces implantations afin d'évaluer l'influence des défauts résiduels qui s'accumulent d'une implantation à l'autre. La figure 5.3 compare les mesures effectuées avant (en trait plein) et après (en tirets) avoir effectué les hautes fluences (1,6 à 4  $\text{He}^+/\text{nm}^2$ ). Les deux ensembles de mesures se superposent très bien sur l'intervalle de température ce qui nous indique que l'échantillon n'a pas été altéré durant les multiples implantations. L'unique différence significative concerne le premier pic qui est un artefact qu'on retrouve uniquement dans la première série de mesure probablement à cause de mauvaises conditions de vide.

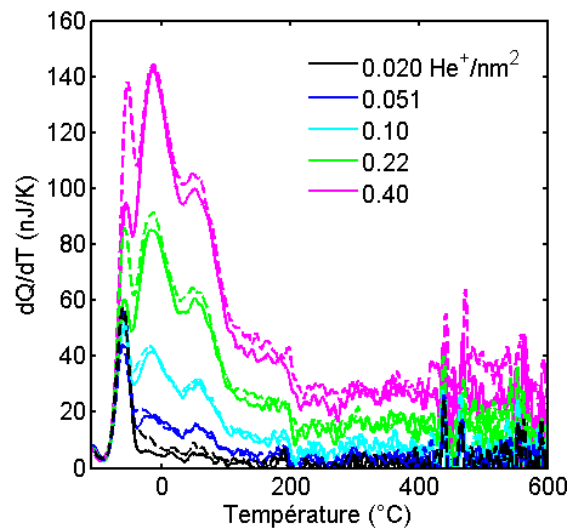


Figure 5.3 – Comparaison de la chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) avant les implantations à hautes fluences (ligne pleine) et après (tirets).

Après avoir amorphisé avec un faisceau de silicium et relaxé l'échantillon en le chauffant jusqu'à 600 °C, nous avons répété les mêmes expériences réalisées dans le c-Si. Les résultats montrés à la figure 5.4 sont ceux obtenus en utilisant le même nanocalorimètre que les expériences réalisées dans le c-Si à des fluences similaires. On observe un relâchement de chaleur uniforme sur la plage de température mesurée. Ce signal est

caractéristique de la relaxation du a-Si et a été observé dans d'autres conditions telles que discuté à la section 2.3.1. Cela dit, à  $0,0034 \text{ He}^+/\text{nm}^2$ , une petite bosse apparaît à basse température, similaire à ce que nous avons vu avec le c-Si. Cependant, nous n'avons pas de mesure à aussi basse fluence dans le silicium cristallin et il est difficile de dire si la bosse ne s'étend pas à plus haute température à cause du bruit. Les autres courbes de  $0,028$  à  $4,4 \text{ He}^+/\text{nm}^2$  ont une forme nettement différente de celles obtenues dans le c-Si. Lorsqu'on compare, l'énergie emmagasinée est environ 50 % plus élevée pour les implantations réalisées dans le a-Si.

Un pic, visible autour de  $200^\circ\text{C}$ , est similaire à ce qui est observé autour de la même température pour les expériences réalisées dans le c-Si (voir région 4 à la figure 5.1). Cependant, le pic est pratiquement invisible sur certaines courbes à  $0,88$  et  $0,42 \text{ He}^+/\text{nm}^2$  ce qui rend son interprétation en termes physiques difficile.

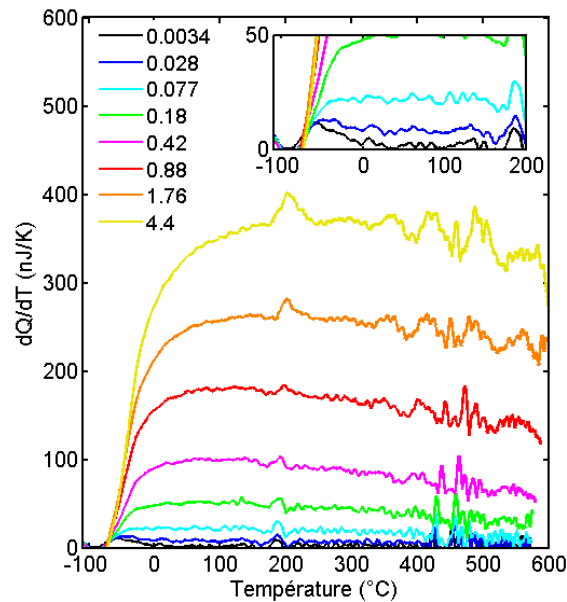


Figure 5.4 – Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à des implantations d'hélium en fonction de la température à différentes fluences dans un échantillon de a-Si.

Suite à la série de mesure réalisées sur le a-Si, nous avons chauffé le nanocalorimètre jusqu'à  $940^\circ\text{C}$ , afin de recristalliser la couche amorphe. Nous avons répété les mêmes

expériences, afin de vérifier si l'échantillon pouvait retrouver sa structure cristalline de façon à reproduire les mêmes résultats que pour un échantillon de c-Si non implanté. On compare à la figure 5.5 les résultats obtenus pour des implantations à des fluences identiques dans un intervalle d'environ 10 %. On remarque que la superposition est quasi parfaite. La petite différence est attribuable au fait que la fluence mesurée ne coïncide pas dans les deux expériences. Il est aussi à noter que le premier pic qui avait été attribué à un artefact induit par le nanocalorimètre de référence est disparu dans ce nouvel ensemble des mesures.

Ces résultats renforcent l'idée que la différence mesurée entre l'échantillon cristallin et amorphe est bien causée par la différence de structure entre les matériaux. De plus, ces résultats indiquent que l'échantillon n'a pas été appréciablement altéré après avoir accumulé une fluence de  $30 \text{ He}^+/\text{nm}^2$  et  $25 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$ .

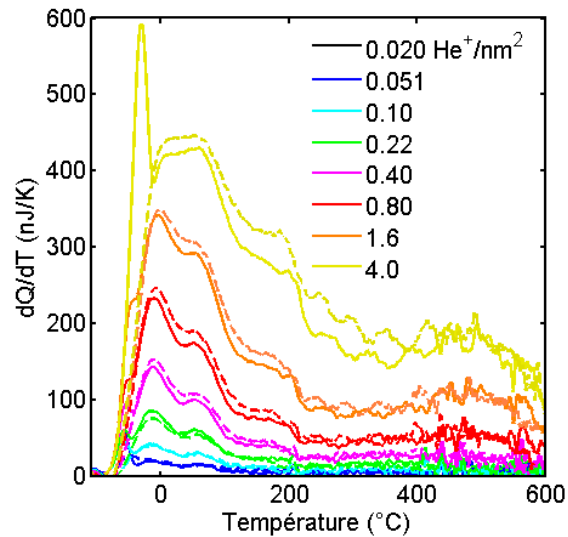


Figure 5.5 – Comparaison de la chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) avant les implantations à hautes fluences (ligne pleine) et après l'amorphisation et la recristallisation de l'échantillon (tirets).

### 5.2.2 Hydrogène

L'hydrogène est le meilleur candidat pour générer les défauts plus simples pouvant être induits par implantation ionique. Étant l'ion le plus léger, il génèrera les reculs de plus faibles énergies et par le fait même les défauts les plus simples. L'inconvénient d'utiliser l'hydrogène vient du fait qu'il s'agit d'un atome réactif qui est en mesure de stabiliser certains défauts en comblant les liens libres des atomes de silicium. Selon les calculs effectués par SRIM2008, chaque ion d'hydrogène à 10 keV génère 6 reculs de plus de 15 eV. Ceci implique que pour chaque 6 déplacements de la cible il y a un atome d'impureté. Cette réalité devra être considérée au moment d'interpréter les résultats.

Les résultats de nanocalorimétrie sont présentés à la figure 5.6. Chaque courbe représente la chaleur relâchée par unité de température durant la mesure de nanocalorimétrie suite à une implantation d'hydrogène à 10 keV à différentes fluences. Les fluences investiguées vont de 0,003 à 4,5 H<sup>-</sup>/nm<sup>2</sup>. Un signal mesurable a été obtenu pour des fluences supérieures à 0,09 H<sup>-</sup>/nm<sup>2</sup>. Le début de chaque courbe montre un léger relâchement de chaleur (<10 nJ/K) suivi d'une légère absorption de chaleur (<7 nJ/K). L'amplitude de ces signaux étant de taille comparable au bruit nous pousse à être sceptique d'autant plus qu'aucune réaction endothermique n'est attendue dans un contexte d'annihilation de défauts. On observe trois pics (numérotés sur le graphique), le premier à  $-2 \pm 4$  °C, le deuxième à  $61 \pm 1$  °C et le troisième plus étendu en température autour de 370 °C. Chaque pic est superposé à un piédestal qui s'étend sur la plage de température mesurée. Il est intéressant de noter que les pics 1 et 2 correspondent aux pics 2 et 3 observés dans les expériences d'implantation d'hélium.

Le 3e pic est observé à plus basse température que le 5e pic observé pour les implantations d'hélium. Il est aussi à noter que le 3e pic observé pour l'hydrogène est bien plus apparent. Il pourrait être associé aux processus de migration des bilacunes observées par DSC.

Nous avons répété ces expériences après avoir amorphisé le matériau avec un fais-

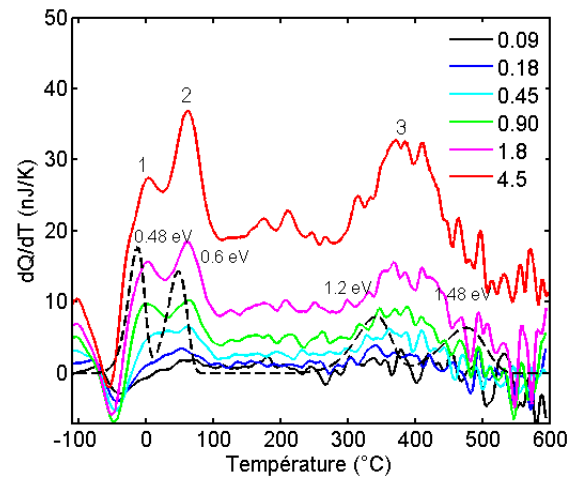


Figure 5.6 – Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à des implantations d'hydrogène en fonction de la température à différentes fluences dans un échantillon de c-Si.

ceau de silicium à 100 keV à une fluence de  $30 \text{ Si}^-/\text{nm}^2$  à une température inférieure à  $-100^\circ\text{C}$  durant l'implantation. Les résultats obtenus après avoir effectué les mêmes implantations que dans le c-Si sont présentées à la figure 5.7. Le relâchement de chaleur mesuré s'étend de façon relativement uniforme entre 0 et  $520^\circ\text{C}$ , aucune structure n'est clairement observée. Un petit pic d'amplitude inférieure à  $5 \text{ nJ/K}$  est observé à  $-74^\circ\text{C}$  sur chaque courbe. Encore une fois, vu la faible amplitude et le fait que le signal n'évolue pas en fonction de la fluence nous indique qu'il s'agit probablement d'un artefact. Les mesures montrent un comportement quantitativement différent de celui observé aux mêmes fluences dans le c-Si, car aucun pic n'est observé dans les mesures réalisées sur le a-Si.

### 5.2.3 Carbone

Le même genre de mesure a été effectué en implantant du carbone. Les résultats de nanocalorimétrie suite à des implantations de carbone à 10 keV dans le c-Si sont présentés à la figure 5.8. Deux pics sont numérotés sur la figure, le premier à  $0 \pm 10^\circ\text{C}$  et le deuxième à  $57 \pm 2^\circ\text{C}$ . À plus haute température, une longue queue est mesurée jusu-

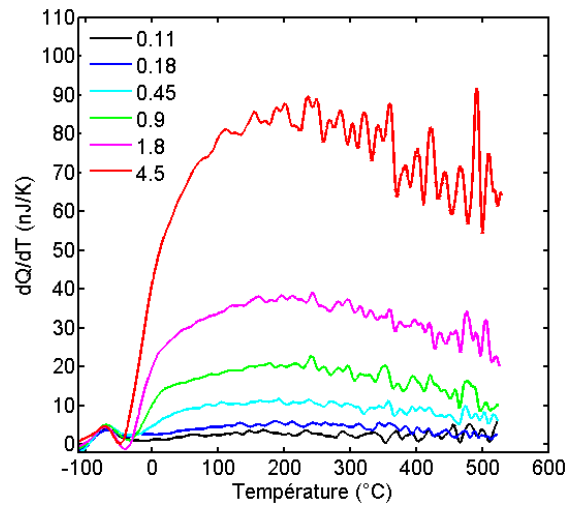


Figure 5.7 – Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à implantations d'hydrogène en fonction de la température à des différentes fluences dans un échantillon de a-Si.

qu'à 600 °C pour toutes les courbes excepté la courbe à 1,8 C<sup>-</sup>/nm<sup>2</sup> où on observe un relâchement de chaleur croissant jusqu'à 470 °C suivi d'une baisse relativement prononcée. Ce dernier comportement est caractéristique de la structure amorphe intermédiaire que nous avons présenté au chapitre précédent (figure 4.8). Les mesures témoins révèlent que la structure amorphe générée n'a pas laissé de traces suffisamment importantes pour influencer les mesures subséquentes réalisées avec le même nanocalorimètre.

Les mêmes implantations réalisées dans le silicium amorphisé en implantant 25 Si<sup>-</sup>/nm<sup>2</sup> à 22,5 keV à une température inférieure à -100 °C. L'échantillon a été relaxé à 400 °C avant d'effectuer les implantations de carbone. Les résultats montrés à la figure 5.9 ont la même forme que celles obtenues pour l'implantation de l'hélium et de l'hydrogène.

### 5.3 Discussion

Débutons notre analyse en comparant l'énergie totale libérée durant la mesure pour l'ensemble des mesures présentées dans le présent chapitre (figure 5.10). La chaleur est intégrée sur un intervalle de -110 à 600 °C, les courbes mesurées sur le a-Si ont été

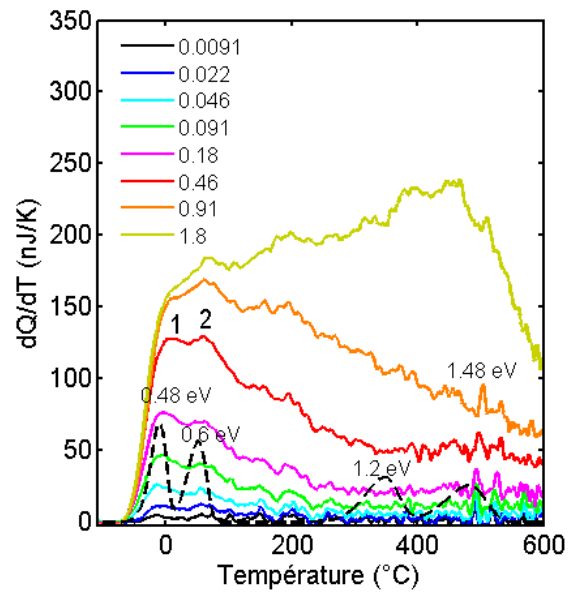


Figure 5.8 – Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à des implantations de carbone en fonction de la température à des différentes fluences dans un échantillon de c-Si.

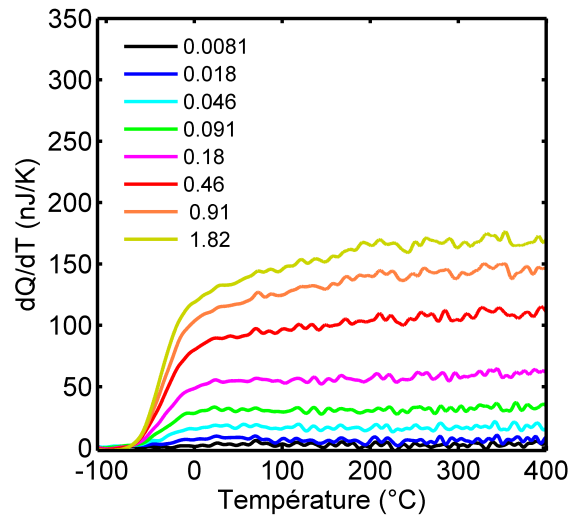


Figure 5.9 – Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) suite à implantations de carbone en fonction de la température à différentes fluences dans un échantillon de a-Si.

extrapolées jusqu'à cette température en considérant un relâchement de chaleur constant sur l'intervalle de température non mesuré. Pour les implantations réalisées dans le c-Si, l'énergie relâchée croît avec la masse de l'ion pour toutes les fluences mesurées. Dans le

a-Si, la situation est différente, car on note que l'énergie relâchée pour les implantations de carbone plafonne autour de  $0,4 \text{ C}^-/\text{nm}^2$  ce qui n'est pas le cas pour les deux autres ions implantés. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à énergie d'implantation égale, la région affectée par le carbone est plus petite ce qui implique une saturation à plus basse fluence et moins d'énergie relâchée pour des fluences supérieures au seuil de saturation. Pour les implantations de carbone à une fluence de  $2 \text{ C}^-/\text{nm}^2$ , l'énergie relâchée dans le a-Si est même inférieure à l'énergie relâchée dans le c-Si. Ceci montre qu'il est possible, à partir d'une certaine fluence, d'emmagasiner plus d'énergie dans le c-Si que dans le a-Si.

Pour les fluences inférieures au seuil de saturation observé pour le carbone ( $0,4 \text{ C}^-/\text{nm}^2$ ) on note que pour l'hélium et le carbone, il y a 50 % plus d'énergie relâchée par l'échantillon de a-Si que par l'échantillon de c-Si. Cet effet est encore plus grand pour les implantations d'hydrogène où l'énergie relâchée suite aux implantations réalisées dans le a-Si est presque 4 fois plus élevée pour toutes les fluences mesurées. Ce phénomène peut être interprété de deux façons. La première est de considérer que le recuit dynamique est plus efficace dans une structure cristalline que dans une structure amorphe. Ceci expliquerait pourquoi il reste moins défauts à la fin de l'implantation. Cependant, la température d'implantation étant de  $-140^\circ\text{C}$ , on ne s'attend pas à ce que le recuit dynamique joue un rôle déterminant au-delà d'une restructuration locale et immédiate. En effet, à cette température même les lacunes sont immobiles. La deuxième interprétation est de considérer qu'il y a plus de possibilités d'emmagasiner de l'énergie dans le a-Si. Autrement dit, il y a certains défauts qui peuvent être générés dans le a-Si, mais pas dans le c-Si. Cette idée est renforcée par le fait que le relâchement de chaleur est plus uniforme dans le a-Si, ce qui indique qu'une plus grande variété d'énergies d'activation est présente dans le a-Si. Ces défauts nécessiteraient des reculs de basse énergie, ce qui expliquerait la différence d'un facteur 4 entre c-Si et a-Si pour l'hydrogène par rapport à un facteur 1,5 pour l'hélium et le carbone.



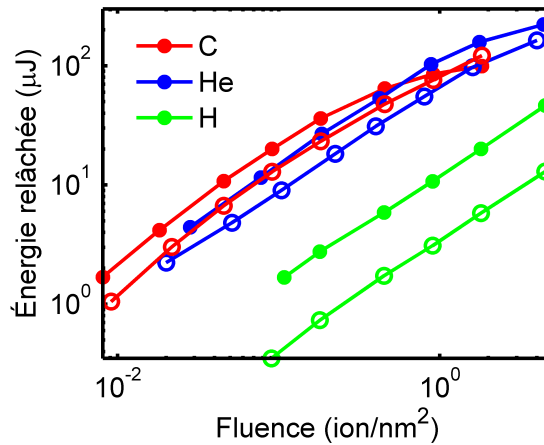


Figure 5.10 – Chaleur totale relâchée en fonction de la fluence pour les 3 ions (C, He, H) dans le a-Si (symboles fermés) ainsi que dans le c-Si (symboles ouverts).

Un relâchement de chaleur uniforme superposé aux pics est observé pour chaque implantation réalisée dans le c-Si. Ce genre de relâchement de chaleur, observé également par Poirier (voir section 2.5), est associé à une collection de processus ayant un spectre continu d'énergies d'activation tel qu'observé lors de la relaxation du silicium amorphe. Il est raisonnable de penser que ces processus ont lieu dans des régions fortement endommagées, qui ont les mêmes caractéristique que le a-Si, au moins en ce qui concerne le relâchement de chaleur. Dans le cas des implantations d'hydrogène à 10 keV, l'énergie maximale pouvant être transférée à un atome de silicium est de 1 keV mais seulement 7 % des déplacements prédits par SRIM ont une énergie supérieure à 100 eV. En supposant que le chevauchement de cascades est négligeable, ceci implique qu'un recul d'aussi faible énergie est suffisant pour générer des régions hautement endommagées. Ces résultats sont cohérents avec les résultats théoriques, basés sur la fonctionnelle de la densité, qui montrent qu'un recul de 50 eV peut générer des régions hautement endommagées [7].

Des expériences futures détermineront si pour des ions plus lourds la proportion de régions amorphes augmente par rapport aux défauts ponctuels. Pour le moment, on peut noter une différence claire entre les implantations de carbone et d'hélium dans la

proportion du signal associée aux deux premiers processus par rapport au signal mesuré à plus haute température. La figure 5.11 montre un exemple où on voit clairement que la courbe mesurée pour l'implantation d'hélium possède un pic plus élevé par rapport au signal mesuré en arrière plan.

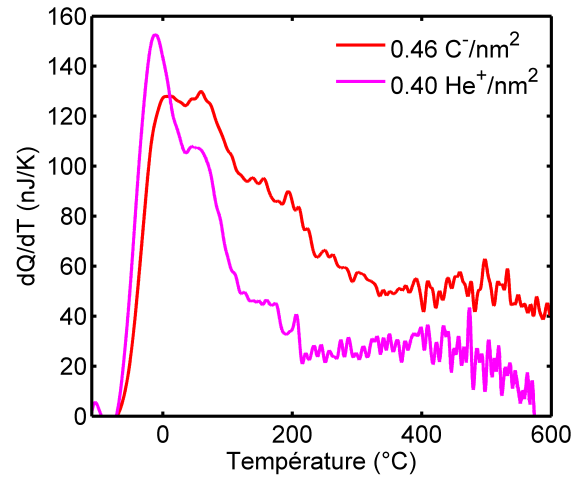


Figure 5.11 – Chaleur relâchée par degré ( $dQ/dT$ ) en fonction de la température pour l'hélium et le carbone implantés dans le c-Si.

En ce qui concerne la question soulevée en début de chapitre : est-ce qu'une lacune peut exister dans un réseau amorphe, on ne peut y répondre complètement en utilisant uniquement les données disponibles présentement. On peut dire à tout le moins que si elles existent, leurs mécanismes de migration ne sont pas aussi bien définis que dans le cristal, puisque nous n'avons pas mesuré de pic lié à un tel processus pour les implantations effectuées dans le a-Si.

Au chapitre 2, nous avons cité, à la section 2.4, les travaux de Karmouch *et al.* [27] qui traite du recuit de défauts induits par implantation ionique étudié par nanocalorimétrie dans du poly-Si. La question était de savoir si le poly-Si avec des cristaux relativement gros (75 nm) se comportait de la même façon que le c-Si. Autrement dit, quelle est l'influence des joints de grains dans l'accumulation de défauts induit par implantation ionique. Karmouch avait conclu que la structure des défauts générés par implantation

ionique se comporte comme du a-Si. Les expériences réalisées pour des ions aussi légers que l'hélium engendrait des courbes de nanocalorimétrie similaires à celles observées par Mercure *et al.* pour la relaxation du a-Si. Les mesures présentées dans le présent chapitre montrent que la présence de joints de grains joue un rôle important dans la dynamique des défauts puisque les courbes obtenues dans le c-Si n'ont pas la même forme que celles obtenues dans le poly-Si. Ceci nous pousse à croire que les joints de grains facilitent la production de la phase amorphe lors de l'implantation d'ions légers, et ce, même à basses fluences ( $0,08 \text{ He}^+/\text{nm}^2$ ).

#### 5.4 Conclusion

Nous avons observé au moins deux processus dans le c-Si suite à l'implantation de trois espèces d'ions (C, He et H). Ces deux processus sont liés à des énergies d'activation autour de 0,48 et 0,6 eV. Le processus à 0,48 eV peut être associé à la migration de lacune dans le silicium. Ces processus, s'ils se produisent dans le a-Si, n'ont pas une énergie d'activation bien définie, puisqu'un relâchement de chaleur uniforme est observé sur toute la plage de température mesurée. En plus des deux processus observés dans le c-Si, un relâchement uniforme d'énergie sur toute la plage de température indique qu'une partie des défauts générés est sensiblement plus complexe, et ce, même si dans le cas des implantation d'hydrogène, 93 % des reculs ont une énergie inférieure à 100 eV. Ces processus semblent avoir plus d'importance lorsque la masse de l'ion augmente, ce qui est cohérent avec d'autres études qui montrent que les ions plus lourds génèrent d'avantage de poches amorphes. Le fait que l'énergie emmagasinée dans le a-Si soit au moins 50 % supérieure à celle emmagasinée dans le c-Si à  $-140^\circ$  met en évidence une différence entre le processus de *dérelaxation* dans le a-Si et de création de défauts dans le c-Si. La nature aléatoire du réseau amorphe dans le silicium permettrait donc plus de mécanismes ou de configurations possibles lors de la dérelaxation du a-Si, par rapport à l'endommagement du c-Si. Nous avons aussi mis en évidence le rôle des joints

de grains dans l'accumulation de défauts en comparant les données présentés dans le présent chapitre avec ceux obtenues par Karmouch dans le poly-Si.

## CHAPITRE 6

### CONCLUSION

Faisons ressortir les progrès réalisés dans cette thèse en résumant l'état des connaissances avant sa publication. D'un point de vue technique, aucun outil ne permettait l'étude par nanocalorimétrie de matériaux monocristallins. Ceci implique qu'il était difficile, voire impossible d'effectuer des mesures *in situ* à partir de températures sous la température de la pièce sur du silicium monocristallin. Le débat sur les mécanismes d'amorphisation est toujours ouvert. Certains pensent qu'elle est le résultat de l'accumulation de défauts simples engendrant une transition de phase lorsqu'une concentration de défauts est atteinte (modèle homogène)[47] ; d'autres pensent que c'est le chevauchement de régions amorphisées par le passage quelques ions (modèle hétérogène)[21] ; certains pensent que la phase amorphe peut être vue comme une collection d'un seul défaut (modèle basé sur un défaut). Dernièrement un modèle basé sur un défaut appelé paire lacune-interstitiel proposé par Marqués a reproduit certains comportements observés tels que la fraction de matériau amorphe en fonction des paramètres d'implantation [37]. Sur un sujet différent, certaines observations expérimentales montrent l'existence de défauts ponctuels similaires dans le Si cristallin et amorphe [64].

En inventant un nouveau dispositif, les travaux présentés dans cette thèse, ont permis de réaliser des mesures de nanocalorimétrie sur du silicium monocristallin. Les mesures réalisées à basse température pour des ions légers (C, He, H) ont permis d'observer au moins deux processus associés à des énergies d'activation de 0,48 et 0,6 eV. Le processus à 0,48 eV pourrait être associé à la migration de lacunes dans le silicium cristallin. En plus des deux processus aux énergies d'activation bien définies, un relâchement de chaleur sur toute la plage de température mesurée révèle une vaste distribution d'énergies d'activation associée à la présence de régions hautement endommagées. Les mêmes im-

plantations réalisées dans le silicium amorphe, donnent lieu à des mécanismes de recuit plus diversifiés, car un relâchement de chaleur constant est observé sur toute la plage de température et aucun processus à une énergie d'activation bien définie n'a été observé. Ceci nous permet de mettre en évidence des différences claires entre le processus de relaxation dans le a-Si et de recuit de défauts dans le c-Si. Ceci nous permet aussi de montrer que même le passage d'un ion léger à basse énergie peut engendrer des zones hautement endommagées.

D'autres mesures, réalisées dans le cadre de cette thèse, montrent deux comportements différents dans la nucléation de la phase amorphe, induite par implantation à 10 et 80 keV. La phase amorphe apparaît de façon soudaine à partir d'une certaine fluence pour des implantations à 10 keV, tandis que différentes structures amorphes de stabilité thermique différentes sont générées à 80 keV. Le cas à 10 keV est cohérent avec le modèle hétérogène, tandis que le cas à 80 keV l'est avec le modèle homogène dans lequel les poches amorphes jouent le rôle des défauts ponctuels. Ces résultats expérimentaux ont été comparés avec des simulations basées sur le modèle des paires lacune-interstitiel. Cette comparaison nous a permis de mettre en évidence que bien que ce modèle puisse décrire qualitativement certaines caractéristiques observées expérimentalement, il demeure quantitativement loin de la réalité. La principale raison nous apparaît être le nombre insuffisant de mécanismes prévus par le modèle.

Pour les chercheurs qui voudraient continuer le travail présenté dans cette thèse, voici quelques pistes qui nous semblent intéressantes. Une première étape serait d'identifier, à l'aide de techniques complémentaires, les défauts responsables des processus observés pour des implantations d'ions légers à basse température. Cette technique devra être en mesure d'effectuer des mesures dans la même chambre d'implantation afin de conserver l'échantillon à basse température entre l'implantation et la mesure. Certaines mesures comme la spectroscopie Raman ou la photoluminescence pourrait être effectuées *in situ* sur le nanocalorimètre. Une autre piste serait de développer un montage pouvant effec-

tuer des mesures à partir de températures encore plus froides afin de figer et d'observer de nouveaux processus. Enfin, l'étude de nanostructures amorphes créées par nanoindentation ou en implantant à travers un masque d'implantation permettant d'amorphiser selon des motifs nanométrique pourrait être investigué à l'aide du nanocalorimètre dans sa forme actuel. Ceci permettrait, par exemple, de mettre évidence des effets liés à la taille des structures amorphes créées et de vérifier à partir de quel volume le comportement et l'accumulation d'énergie accrue, caractéristiques du a-Si se manifestent.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.P. Allen et D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford.
- [2] J. Alvarez-Quintana et J. Rodriguez-Viejo. *Sensors and Actuators A*, 142(1):232–236, 2008.
- [3] Y. Anahory, M. Guihard, D. Smeets, R. Karmouch, F. Schiettekatte, P. Vasseur, P. Desjardins, L. Hu, L.H. Allen, E. Leon-Gutierrez et J. Rodriguez-Viejo. *Thermochimica Acta*, 510:126–136, 2010.
- [4] K. Arima, K. Endo, T. Kataoka, Y. Oshikane, H. Inoue et Y. Mori. *Surface Science*, 446(1-2):128–136, 2000.
- [5] H. A. Atwater et W. L. Brown. *Applied Physics Letters*, 56(1):30–32, 1990.
- [6] E.C. Baranova, V.M. Gusev, W.V. Martynenko, C.V. Starinin et I.B. Haibullin. *Radiation Effects and Deffects in Solids*, 18(1):21–26, 1973.
- [7] M. J. Beck, R. D. Schrimpf, D. M. Fleetwood et S. T. Pantelides. *Physical Review Letters*, 100(18):185502, 2008.
- [8] W. Bohmayr, A Burenkov, J. Lorenz, H. Ryssel et S. Selberherr. *IEEE TRANSACTIONS ON COMPUTER-AIDED DESIGN OF INTEGRATED CIRCUITS AND SYSTEMS*, 18(12):1236–1243, 1998.
- [9] F. Cargnoni, C. Gatti et L. Colombo. *Physical Review B*, 57(1):170–177, 1998.
- [10] M.J. Caturla, T. Diaz de la Rubia, L. A. Marqués et G.H. Gilmer. *Physical Review B*, 54(23), 1996.



- [11] M.E. Day, M. Delfino et S. Salimian. *Journal of Applied Physics*, 72(11):5467–5470, 1992.
- [12] D. Deduytsche, C. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe et C. Lavoie. *Journal of Applied Physics*, 98(3):033526, 2005.
- [13] J.R. Dennis et E.B. Hale. *Applied Physics Letters*, 29(9):523–524, 1976.
- [14] J.R. Dennis et E.B. Hale. *Journal of Applied Physics*, 49(3):1119–1127, 1977.
- [15] S.E. Donnelly, R.C. Birtcher, V.M. Vishnyakov et G. Carter. *Applied Physics Letters*, 82(12):1860–1862, 2003.
- [16] E.P. Donovan, F. Spaepen, J.M. Poate et D.C. Jacobson. *Applied Physics Letters*, 55(15):1516–1518, 1989.
- [17] M. Yu E.A. Olson, Y. Efremov, M. Zhang, Z.S. Zhang et L.H. Allen. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 12(3):355–364, 2003.
- [18] M.Y. Efremov, E.A. Olson, M. Zhang, F. Schiettekatte, Z.S. Zhang et L.H. Allen. *Review of Scientific Instruments*, 75(1):179–191, 2004.
- [19] M.Y. Efremov, E.A. Olson, M. Zhang, Z. Zhang et L.H. Allen. *Physical Review Letters*, 91(8):085703, 2003.
- [20] M.Y. Efremov, F. Schiettekatte, M. Zhang, E.A. Olson, A.T. Kwan, R.S. Berry et L.H. Allen. *Physical Review Letters*, 85(17):3560–3563, 2000.
- [21] J.F. Gibbons. *Proceedings of the IEEE*, 60(9):1062–1096, 1972.
- [22] G.J. Glassbrenner et G.A. Slack. *Physical Review*, 134(4A):A1058–A1069, 1964.
- [23] R.D. Goldberg, J. S. Williams et R.G. Elliman. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 106(1-4):242–247, 1995.

- [24] K. Gärtner, D. Stock et B Weber et al. *Nuclear Instrument and Method in Physics Research Section B*, 102(1-4):183–197, 1995.
- [25] C.Y. Ho, R.W. Powell et P.E. Liley. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(2):279–421, 1972.
- [26] H. Kallel, N. Mousseau et F. Schiettekatte. *Physical Review Letters*, 105(4): 045503, 2010.
- [27] R. Karmouch, Y. Anahory, J.-F. Mercure, D. Bouilly, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, Y.Q. Wang et F. Schiettekatte. *Physical Review B*, 75(7):075304, 2007.
- [28] R. Karmouch, J.-F. Mercure et F. Schiettekatte. *Thermochimica Acta*, 432(2):186–191, 2005.
- [29] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J.L. Robertson, J. Wang et S.C. Moss. *Physical Review Letters*, 82(17):3460, 1999.
- [30] S.L. Lai, J.R.A. Carlsson et L.H. Allen. *Applied Physics Letters*, 72(9):1098–1100, 1998.
- [31] E. Leon-Gutierrez, G. Garcia, A.F. Lopeandia, J. Fraxedas, M.T. Clavaguera-Mora et J. Rodriguez-Viejo. *Journal of Chemical Physics*, 129(18):181101, 2008.
- [32] David R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics 81st ed.* CRC press, Boca raton, 2000-2001.
- [33] David R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics, 82nd ed.* CRC press, Boca raton, 2001-2002.
- [34] A.F. Lopeandia, F. Pi et J. Rodriguez-Viejo. *Applied Physics Letters*, 92(12): 122503, 2008.

- [35] G. Lulli, E. Albertazzi, S. Balboni et L. Colombo. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(6):2077–2088, 2006.
- [36] R. Malek et N. Mousseau. *Physical Review E*, 62(6):7723–7728, 2000.
- [37] L.A. Marqués, L. Pelaz, M.A. Aboy, L. Enriquez et Juan Barbolla. *Physical Review Letters*, 91(13):135504, 2003.
- [38] L.A. Marqués, L. Pelaz, J. Hernandez et G.H. Gilmer J. Barbolla. *Physical Review B*, 64(4):045214, 2001.
- [39] J.-F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda et F. Schiettekatte. *Physical Review B*, 71(13):134205, 2005.
- [40] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller et E. Teller. *Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [41] F.F. Morehead et B.L. Crowder. *Radiation Effect*, 6(1):27–32, 1970.
- [42] K. Nordlund, M. Ghaly, T. Diaz de la Rubia R.S. Averback, M. Caturla et J. Tarus. *Physical Review B*, 57(13):7556–7570, 1998.
- [43] Surface Analysis Society of Japan. [www.sasj.gr.jp](http://www.sasj.gr.jp), 1999-2004.
- [44] K. Paredis, D. Smeets et A. Vantomme. *New Journal of Physics*, 11:093019, 2009.
- [45] L. Pelaz, L. A. Marqués et J. Barbolla. *Journal of Applied Physics*, 96(11):5947–5976, 2004.
- [46] R. Poirier, S. Roorda, F. Schiettekatte, M. Lalancette et J. Zikovsky. *Physica B*, 308:462–464, 2001.
- [47] S. Prussin, D. I. Margolese et R. N. Tauber. *Journal of Applied Physics*, 57(2):180–185, 1985.

- [48] D.J. Quiram, I.M. Hsing, A.J. Franz, K.F. Jensen et M.A. Schmidt. *Chemical Engineering science*, 55(16):3065–3075, 2000.
- [49] M. Ramamoorthy et S.T. Pantelides. *Physical Review Letters*, 76(25):4753–4756, 1996.
- [50] B. Revaz, B.L. Zink, D. O’Neil, L. Hull et F. Hellman. *Review of Scientific Instruments*, 74(10):4389–4403, 2003.
- [51] M.T. Robinson et I.M. Torrens. *Physical Review B*, 9(12):5008–5024, 1974.
- [52] S. Roorda, W. Sinke, J. Poate, D. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen et P. Fuoss. *Physical Review B*, 44(8):3702–3725, 1991.
- [53] S. Roorda, W.C. Sinke, J.M. Poate, D.C. Jacobson, S. Dierker, B.S. Dennis, D.J. Eaglesham, F. Spaepen et P. Feoss. *Physical Review B*, 44(8):3702–3725, 1991.
- [54] J.A. Roth, G.L. Olson, D.C. Jacobson et J.M Poate. *Physical Review B*, 57(13):1340–1342, 1990.
- [55] I. Santos, L.A. Marqués et L. Pelaz. *Physical Review B*, 74(17):174115, 2006.
- [56] P.M. Sarro, A.W. van Harwaarden et W. van der Vlist. *Sensors and actuators A*, 42(1-3):666–671, 1994.
- [57] P.J. Schultz, C. Jagadish, M.C. Ridgway, R.G. Elliman et J.S. Williams. *Physical Review B*, 44(16):9118–9121, 1991.
- [58] F.H. Stillinger et T.A. Weber. *Physical Review B*, 31(8):5262–5271, 1985.
- [59] D.M. Stock, B. Weber et K. Gärtner. *Physical Review B*, 61(12):8150–8154, 2000.
- [60] P.A. Stolk, H.J. Gossmann, D.J. Eaglesham, D.C. Jacobson, C.S. Rafferty, G.H. Gilmer, M. Jaraiz, J.M. Poate, H.S. Luftman et T.E. Haynes. *Journal of Applied physics*, 81(9):6031–6050, 1997.

- [61] R. Taillefer, P. Desjardins et F. Schiettekatte. Dans *Proceedings of the first Annual Northeast Workshop on Circuits and Systems*, pages 129–132. IEEE-NEWCAS2003, 2003.
- [62] R.S. Touloukianm, R.S. Powel, C.Y. Ho et P.G. Klemens. *Thermophysical Properties of matter vol 4*. Plenum, New York, 1970.
- [63] F. Valiquette et N. Mousseau. *Physical Review B*, 68(12):125209, 2003.
- [64] G.N. van den Hoven, Z.N. Liang et L. Nissen. *Physical Review Letters*, 68(25): 3714–3717, 1992.
- [65] A.F. Voter. *Radiation Effects in Solids*, 235:1–23, 2005.
- [66] K.-W. Wang, W. G. Spitzer et G. K. Sadana. *Journal of Applied Physics*, 58(12): 4553–4564, 1985.
- [67] G. D. Watkins et J. W. Corbett. *Physical Review*, 138(2A):A543, 1965.
- [68] F. Wooten, K. Winer et D. Weaire. *Physical Review Letters*, 54(13):1392–1395, 1985.
- [69] T. Yuhai et J. Tersoff. *Physical Review Letters*, 98(9):096103, 2007.
- [70] S.L. Zhang et M. Ostling. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 28(1):1–129, 2003.
- [71] Z.S. Zhang, O.M. Wilson, M.Y. Efremov, E.A. Olson, P.V. Braun, W. Senaratne, C.K. Ober, M. Zhang et L.H. Allen. *Applied Physics Letters*, 84(25):5198–5200, 2004.
- [72] J.F. Ziegler, J.P. Biersack et U. Littmark. *The Stopping and Ion Range of Ions in Matter*. Pergamon, New York.